N° d'ordre
130

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Georges DURAND

PREMIÈRE THÈSE :

Contribution à l'étude du gîte de Vanadinite d'Hérival (Vosges)

DEUXIÈME THÈSE :

Propositions données par la Faculté

soutenues publiquement le 8 Juin 1957 devant la Commission d'Examen

---

JURY :

MM. R. CHEVALLIER	*Président*
H. GUÉRIN	*Examinateurs*
J. BOLFA	
L. LONGCHAMBON	
M. ROUBAULT	
J.-M. BLOCH	

Extrait de
SCIENCES DE LA TERRE, T.V (1957), n° 1, pp. 63-116
NANCY, 1958

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547426_0018

N° d'ordre
130

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Georges DURAND

PREMIÈRE THÈSE :

Contribution à l'étude du gîte de Vanadinite d'Hérival (Vosges)

DEUXIÈME THÈSE :

Propositions données par la Faculté

soutenues publiquement le 8 Juin 1957 devant la Commission d'Examen

---

JURY :

MM. R. CHEVALLIER *Président*

H. GUÉRIN
J. BOLFA
L. LONGCHAMBON
M. ROUBAULT
J.-M. BLOCH
} *Examinateurs*

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Extrait de
SCIENCES DE LA TERRE, T.V (1957), n° 1, pp. 63-116
NANCY, 1958

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

ADMINISTRATION :

Doyen : M. URION Assesseur : M. ECHEVIN

HONORARIAT

Doyens honoraires : MM. HUSSON, CORNUBERT, DELSARTE.

Professeur honoraires : MM. DARMOIS E., GUTTON, CROZE, DARMOIS G., RAYBAUD, FALLOT, LAFFITTE, LERAY, HUSSON, DONZELOT, JOLY, LAPORTE, EICHHORN, CAPELLE, GODEMENT, DUBREIL, SCHWARTZ, DIEUDONNÉ, DE MALLEMANN.

Maîtres de Conférences honoraires : MM. RAUX, LIENHART.

PROFESSEURS :

MM.	CORNUBERT	Chimie organique.
	LONGCHAMBON	Minéralogie.
	CHEVALLIER	Physique.
	URION	Chimie biologique.
	DELSARTE	Analyse supérieure.
	REMY	Zoologie.
	ROUBAULT	Géologie.
	LETORT	Chimie minérale.
	LEGRAS	Mécanique rationnelle.
	GUÉRIN	Chimie industrielle.
	GAUTHIER	Mathématiques appliquées.
	DODÉ	Chimie physique et électrochimie.
MM.	VEILLET	Biologie animale.
	ECHEVIN	Botanique.
	WAHL	Chimie organique et industrielle.
	BARRIOL	Chimie théorique.
	HERVÉ	Calcul différentiel et intégral.
	GUILLIEN	Electronique.
	OLMER	Physique appliquée.
	BIZETTE	Physique.
	GIBERT	Génie chimique.
	CHAPELLE	Physique.
	DAVID	Chimie biologique.

MAITRES DE CONFERENCES :

MM.	BRUHAT	Mathématiques générales.
	AUBRY	Chimie.
	WERNER	Botanique.
	BESSON	Chimie minérale.
	HADNI	Physique.
	CHAPON	Chimie biologique.
	COMOLET	Mécanique physique.
	FAIVRE	Physique de l'état métallique.
	BOLFA	Minéralogie.
	GAYET	Physiologie.
MM.	COPPENS	Radiogéologie.
	NICLAUSE	Génie chimique.
	SADRAN	Géochimie.
	MANGENOT	Phytopathologie.
	GARNIER	Agronomie.
	LIONS	M. M. P.
	DUVAL	Chimie.
Mme	ROIZEN	Physique.
M.	HILLY	Géologie de la Lorraine.

Secrétaire : M. LAPOINTE.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU GITE DE VANADINITE D'HERIVAL (Vosges)

par Georges DURAND

TABLE DES MATIÈRES

RESUME 70

AVANT-PROPOS 73

Première partie. — ETUDE DU GITE D'HERIVAL DU POINT DE VUE GEOLOGIQUE, MINERALOGIQUE ET CHIMIQUE

I. — ETUDE GÉOLOGIQUE 74
- Situation du gisement 74
- Description sommaire des lieux 74
- Mesure de pH des eaux 76
- Prélèvements d'échantillons 76

II. — RAPPEL DE QUELQUES NOTIONS SUR LES MINÉRAUX DES ARGILES 77
- Introduction 77
- Structure phylliteuse 77
- Phyllites à feuillet tétraédrique - octaédrique 78
- Phyllites à feuillet tétraédrique - octaédrique - tétraédrique 79
- Minéraux naturels (« couches mixtes ») 80
- Méthodes d'investigation 81

III. — ETUDE CHIMIQUE ET MINÉRALOGIQUE DU FILON 82
- 1) Séparation des phases 82
  - A. — *Traitement mécanique* 82
  - B. — *Mise en suspension* 83
  - C. — *Obtention des phases pures* . 83
  - D. — *Etude rapide des densités à l'aide des liqueurs denses* .. 84
- 2) Méthodes chimiques employées pour les dosages 84
  - A. — *Dosage du plomb* 84
  - B. — *Dosage du vanadium* 85
  - C. — *Dosage du chlore* 86
  - D. — *Dosage du phosphore* 86
  - E. — *Dosage de l'arsenic* 86
  - F. — *Dosage des matières humiques* 86
  - G. — *Capacité d'échange des bases* 87
- 3) Résultats des analyses 88
  - A. — *Analyse de la vanadinite* ... 88
  - B. — *Analyse de la phase C1* 89
  - C. — *Analyse des phases (C2 + B2) et A2* 90
  - D. — *Interprétation des résultats des analyses* 90
- 4) Etudes thermiques 93
  - A. — *Analyse thermique différentielle* 93
  - B. — *Analyse thermopondérale* 94
  - C. — *Interprétation des résultats* . 96
- 5) Etudes radiocristallographiques 96
  - A. — *Premier prélèvement* 96
  - B. — *Deuxième prélèvement* 98
  - C. — *Produits de décomposition des feldspaths des granulites* ... 101
  - D. — *Comparaison avec la vanadinite du djebel Mahseur* 102
  - E. — *Conclusions* 103
- 6) Conclusions 103

Deuxième partie. — SYNTHESE DE LA VANADINITE DANS LES CONDITIONS DU GITE D'HERIVAL.

I. — GÉNÉRALITÉS 105
- 1) Synthèses anciennement réalisés ... 105
- 2) Hypothèses sur la genèse de la vanadinite 105
  - A. — *Hypothèse de M. Solignac* .. 105
  - B. — *Nouvelle hypothèse basée sur l'étude du gîte d'Hérival* ... 106

II. — SYNTHÈSE DE LA VANADINITE 108
1) Mode opératoire 108
A. — *Préparation d'une montmorillonite - Plomb* 108
B. — *Préparation d'une montmorillonite - $PbCl_2$* 109
C. — *Préparation d'une solution colloïdale d'acides humiques saturés d'ions $(VO_4)^{3-}$* 110
D. — *Obtention de la vanadinite cristallisée* 110
2) Détermination du minéral synthétique 111
A. — *Etude aux rayons X* 111
B. — *Etude optique* 112
C. — *Etude microchimique* 112
D. — *Conclusion* 112

Troisième partie. — CONCLUSIONS GENERALES (p. 113).

BIBLIOGRAPHIE 114

ILLUSTRATIONS

FIG. 1. — Schéma géologique de la région d'Hérival, près Remiremont (Vosges) 75
2. — Entités structurales des minéraux argileux 78
3. — Structure de la kaolinite (d'après G. W. Brindley) 78
4. — Structure de la montmorillonite (d'après R. E. Grim) 78
5. — Capacité d'échange des bases de la phase A_2 après électrodialyse (A) et après traitement à l'eau oxygénée (B) 91
6. — Courbes d'analyse thermique différentielle 92
7. — Courbes d'analyse thermopondérale 95
Pl. I. — *Hors-texte* ..... *En face de* 112

RÉSUMÉ

La vanadinite du gîte d'Hérival (Vosges) est un minéral secondaire provenant de la décomposition de galène dont des traces sont encore visibles au centre des nodules de vanadinite.

Le vanadium provient des conglomérats triasiques situés au-dessus du filon.

L'auteur démontre dans la *Première partie* que la montmorillonite, qui constitue la partie principale de l'argile de remplissage du filon, joue un rôle essentiel dans la genèse de la vanadinite. Elle absorbe les ions Plomb provenant de la galène ainsi que des ions Chlore apportés par les eaux de ruissellement. Les anions vanadiques sont introduits dans la montmorillonite sous forme de complexes humiques.

Cette hypothèse de genèse est justifiée par le fait que l'étude d'une vanadinite du Maroc (djebel Mahseur) montre également la présence de montmorillonite.

Dans la *Deuxième partie,* l'auteur expose la synthèse de la vanadinite telle qu'il l'a réalisée dans des conditions aussi proches que possible du milieu naturel.

En conclusion, il est envisagé d'étendre cette méthode de synthèse à d'autres minéraux de plomb et d'uranium.

Le sujet de ce travail nous a été proposé par M. le Professeur Longchambon, Directeur de l'Institut de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Nancy, qui, en 1932, découvrit le gîte de vanadinite d'Hérival (Vosges).

Ce fut pour nous une très vive satisfaction de reprendre les travaux de ce Maître et nous sommes heureux de pouvoir lui témoigner aujourd'hui notre profonde reconnaissance pour les précieux conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

Nous devons beaucoup à M. le Professeur Bloch, de la Faculté de Pharmacie de Nancy. Spécialisé dans l'étude des argiles et en particulier, dans celle de la montmorillonite, il a bien voulu nous accueillir dans son laboratoire, et nous faire profiter de sa grande expérience. Il n'a cessé de guider nos recherches et a pris une part active à nos travaux.

Nous remercions M. le Doyen Kayser qui a bien voulu nous ouvrir les portes de la Faculté de Pharmacie.

Toute notre gratitude va également à M. le Professeur Bolfa, de la Faculté des Sciences de Nancy, pour toute la sollicitude et toute la sympathie dont il n'a cessé de nous entourer au cours de ces dernières années. Sa grande expérience dans le domaine de la minéralogie a été pour nous un précieux appui et c'est avec un immense plaisir que nous avons travaillé à ses côtés.

Nous sommes tout particulièrement sensible à l'honneur que nous fait M. le Professeur Chevallier en présidant le jury de cette Thèse ; nous le prions d'accepter ici tous nos remerciements.

Nous remercions également M. le Professeur Guérin, de la Faculté des Sciences de Nancy, spécialiste des phosphates, arséniates et vanadates. Nous sommes heureux de le compter parmi les membres de notre jury.

M. le Professeur Roubault, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie Appliquée et de Prospection Minière, qui a bien voulu nous honorer de sa présence à notre jury, voudra bien trouver ici un témoignage de notre reconnaissance pour toute l'aide matérielle qu'il n'a cessé de nous apporter dans la réalisation de notre mémoire.

Nous sommes reconnaissants à M. le Professeur J. Orcel, Directeur du Laboratoire de Minéralogie du Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris, et à Mlle Caillère, qui ont eu l'amabilité de nous faire parvenir un échantillon (n° 123.289) de vanadinite du djebel Mahseur (Maroc) et qui nous ont permis de faire un stage à leur laboratoire.

Nous remercions enfin M. le Professeur Faivre, de la Faculté des Sciences de Nancy, qui a accepté de faire quelques radiogrammes de contrôle.

A nos camarades de Laboratoire, nous adressons également nos remerciements pour tous les services qu'il nous ont rendus.

AVANT-PROPOS

La vanadinite, de formule $(VO_4)_3\ Pb_5\ Cl$, est considérée par tous les minéralogistes comme un minéral secondaire des gîtes de plomb. On a coutume de la faire dériver de la galène qui fournirait le plomb nécessaire à sa formation.

Dans une note aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, L. et H. Longchambon (1932) décrivent un filon de vanadinite qu'ils ont découvert dans les Vosges, à 100 mètres au Nord-Ouest de la ferme d'Hérival (fig. 1).

Ils écrivent en parlant de ce gisement :

« Ce minéral apparaît dans plusieurs fentes de la roche et constitue, dans l'une d'elle, un véritable filon continu : la vanadinite est sous forme de concrétions cristallines dont le poids varie de quelques centaines de grammes à plusieurs kilogrammes ; l'épaisseur moyenne du filon est de 5 cm. Les concrétions à cassure résineuse, rouge orangé, sont engagées dans une argile de remplissage de couleur jaune vif, dont on sépare facilement, par lévigation, une fine poussière de vanadinite. »

Ils émettent ensuite une hypothèse sur l'origine de l'argile du filon ainsi que sur celle des éléments de constitution de la vanadinite :

« Au voisinage de la vanadinite, la granulite est entièrement décomposée et a fourni le kaolin de remplissage du filon.... La vanadinite... se concentre sur l'emplacement d'un ancien filon de galène dont on retrouve des traces notables à l'interieur des concrétions dures de vanadinite. Cette galène est en voie de décomposition et semble avoir fourni le plomb de la vanadinite, le vanadium pouvant provenir de la granulite ou du grès vosgien qui la surmonte. »

Notre but a été de reprendre l'étude de ce gîte de plomb. Nous avons ensuite émis une hypothèse relative à la genèse de la vanadinite et l'avons vérifiée en faisant la synthèse de ce minéral dans des conditions aussi proches que possible des conditions naturelles.

Ce travail comprendra trois parties :

1° Etude du gîte d'Hérival du point de vue géologique, minéralogique et chimique ;

2° Synthèse de la vanadinite dans des conditions voisines de celles observées dans le milieu naturel ;

3° Conclusions.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE DU GITE D'HÉRIVAL DU POINT DE VUE GÉOLOGIQUE MINÉRALOGIQUE ET CHIMIQUE

I. - ÉTUDE GÉOLOGIQUE

SITUATION DU GISEMENT

Le filon de vanadinite, signalé par L. et H. Longchambon (1932), se trouve à une centaine de mètres de l'ancien monastère d'Hérival en remontant la colline en direction N.-W. On peut y accéder facilement en voiture en suivant l'itinéraire visible sur la carte (fig. 1), au départ de la route D 23 (Remiremont - Le Val d'Ajol).

Du point de vue géologique, le filon se trouve dans un massif de granulites très minéralisées et fortement altérées. La partie que nous avons reconnue, occupe d'ailleurs la zone supérieure des granulites en cet endroit. Les grès commencent, en effet, à quelques dizaines de mètres au-dessus du filon.

DESCRIPTION SOMMAIRE DES LIEUX

Le filon ne se présente plus comme il est décrit dans la note de L. et H. Longchambon (1932) puisque des travaux d'exploitation ont été effectués postérieurement.

Une galerie a été creusée dans le massif de granulites ; son entrée est partiellement obstruée par des éboulis. Ceux-ci constituent d'ailleurs un barrage qui retient les eaux de ruissellement, noyant ainsi la partie antérieure de la galerie. Le sol de cette dernière est en pente douce et le fond n'est pas noyé. Il n'y a eu qu'une seule galerie creusée et le filon semble disparaître dans le fond.

On remarquera sur la figure 1 de la planche I l'entrée de la galerie avec les éboulis. Au-dessus de celle-ci, la roche présente une fente remplie d'une argile orangée contenant des cristaux de vanadinite (nous avons figuré cette fente par une ligne pointillée A B). On y trouve également de la pyromorphite, ainsi que de la fluorine violette.

Nous n'avons pas observé de galène *in situ,* mais le Professeur J. Bolfa, au cours d'une sortie qu'il a faite avec nous, en a trouvé dans les déchets de l'exploitation. Elle occupe alors le centre d'une concrétion jaune orangée et paraît fortement altérée.

Le filon remonte la colline et disparaît sous une couche humique retenue par un tronc d'arbre mort visible sur la photographie (Pl. I, fig. 1).

Les roches voisines sont formées de granulite très altérée ; les parties plus proches du filon sont colorées en jaune orangé par imprégnation de vanadate.

Nous devons noter en plus la présence d'un filon d'oligiste à proximité immédiate de la partie supérieure du filon de vanadinite. Cela nous permettra d'expliquer la teneur en fer de nos argiles.

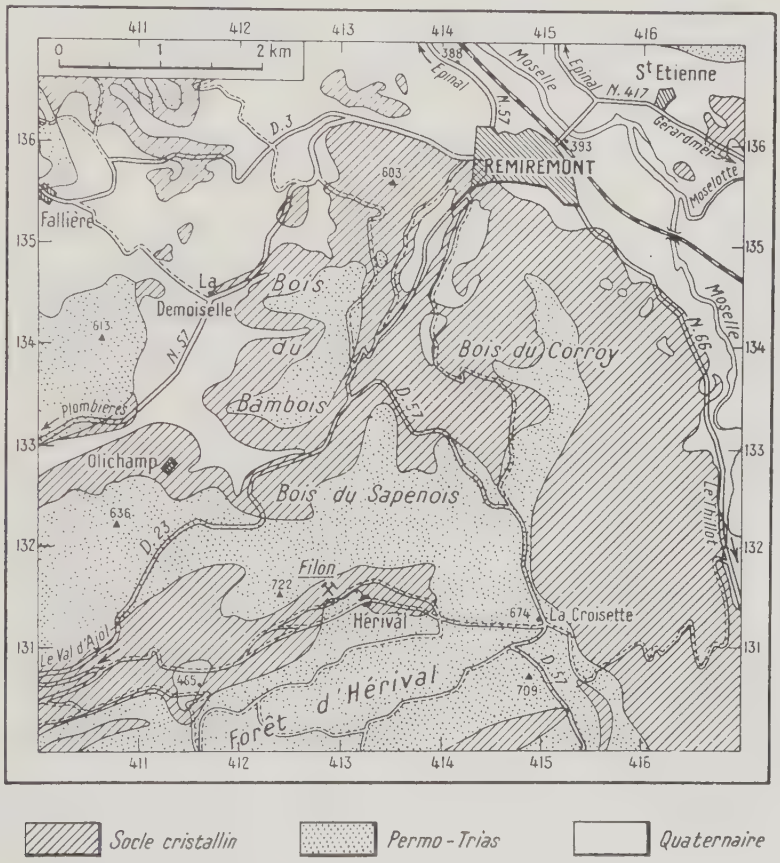

FIG. 1. — Schéma géologique de la région d'Hérival, près Remiremont (Vosges).

Géologie d'après les cartes géologiques au 1/80.000e Remiremont (n° 85, 2e édition, 1939) et Lure (n° 100, 3e édition, 1940).

Les eaux de ruissellement sont abondantes dans cette zone et sont vraisemblablement responsables de l'état de décomposition des granulites.

Les roches supérieures sont constituées par des grès et des conglomérats. Nous y avons remarqué la présence d'apatite. Une analyse faite au laboratoire nous a indiqué en outre que cette apatite est vanadifère. Ceci confirme l'hypothèse de L. et H. Longchambon quant à l'origine du vanadium.

MESURES DE pH DES EAUX

Nous avons mesuré sur place le pH des eaux à l'aide de papiers indicateurs Merck et Prolabo. Nous avons obtenu les résultats suivants :

A) *Galerie proprement dite.* — Les résultats oscillent entre pH 4 et 4,5 suivant que nous mesurons le pH de l'eau stagnante ou de celle qui filtre du plafond de la galerie.

B) *Ruisseau voisin sur la droite.* — Nous avons un pH de l'ordre de 6.

Nous avons rapporté au laboratoire de l'eau provenant de la galerie ; elle présente rapidement des dépôts. Une recherche qualitative a permis de mettre en évidence dans cette eau la présence de phosphate, de vanadate et de fer.

PRELEVEMENTS D'ECHANTILLONS

Nous avons opéré deux séries principales de prélèvements d'argiles.

La première fois, nous nous sommes contentés de prendre au sein même du filon (au point marqué 1 sur la figure 1, planche I) et dans la partie inférieure, qui était la plus accessible, une importante quantité du mélange argile + minéraux de plomb. Nous prélevions en même temps les impuretés autres telles que fluorine et fragments de roches mêlés à l'argile au sein même du filon.

C'est ce que nous appellerons le *premier prélèvement.*

La deuxième fois, nous nous sommes aidés de l'arbre mort pour aller prélever dans la partie supérieure (au point marqué A sur la figure 1, planche I), l'argile se trouvant directement sous la couche humique. Nous avons d'ailleurs trouvé une poche d'argile à peu près blanche retenue par les branches de l'arbre mort et couverte d'une couche de débris végétaux en état de décomposition avancée. Dans une zone très voisine, à quelques dizaines de centimètres, l'argile était colorée en rouge au contact de filon d'oligiste dont il a été fait mention ci-dessus.

C'est le mélange de ces argiles qui constitue ce que nous appellerons dans le cours de ce travail le *deuxième prélèvement.*

Nous avons en outre prélevé des fragments de granulite fortement altérée : les feldspaths sont entièrement transformés en « argile » blanche, soit à proximité du filon, soit à quelques mètres. Notre intention était, en effet, d'étudier sommairement la nature de l'argile de décomposition des feldspaths et de voir si l'on pouvait établir une liaison entre cette dernière et l'argile du filon, comme L. et H. Longchambon l'avaient supposé.

Nous avons déjà mentionné dans la description des lieux que les conglomérats de la partie supérieure de la colline contenaient de l'apatite vanadifère. Nous avons prélevé, au lieu-dit « La Pierre Nicole », des morceaux de conglomérat qui ont servis à cette détermination.

Enfin, nous sommes retournés à Hérival, au moment où nous préparions la vanadinite de synthèse, pour prélever de la terre prise dans la couche humique située directement au-dessus du filon le long de l'arbre mort.

II. - RAPPEL DE QUELQUES NOTIONS SUR LES MINÉRAUX DES ARGILES

INTRODUCTION

L'étude de la phase argileuse du filon devait, dans notre esprit, occuper une place relativement réduite. Le fait que L. et H. Longchambon (1932) indiquaient que cette argile était une kaolinite supprimait tout espoir de la faire intervenir activement dans la genèse de la vanadinite. Nos premiers travaux nous ont permis de mettre en évidence la présence de montmorillonite en quantité importante dans l'argile du filon ; nous avons développé l'étude de l'argile contenue dans ce dernier, car il nous est rapidement devenu évident que la présence de montmorillonite était un élément favorable à la formation de vanadinite.

Nous avons, en effet, remarqué qu'un échantillon de vanadinite du djebel Mahseur, particulièrement bien cristallisé, contenait des inclusions argileuses et que son diagramme aux rayons X faisait apparaître l'argile comme intimement mêlée au minéral.

Notre travail aura donc essentiellement pour but l'étude de l'argile du gisement et son influence sur la genèse de la vanadinite.

Nous allons rappeler dans ce chapitre quelques notions sur les minéraux argileux ; le suivant sera consacré à l'étude chimique et minéralogique de la phase argileuse du filon.

STRUCTURE PHYLLITEUSE

Les minéraux des argiles sont restés longtemps une énigme pour les chimistes et les minéralogistes. En effet, les cristaux de ces minéraux sont trop petits pour être étudiés par les méthodes minéralogiques habituelles.

L'utilisation du microscope électronique a permis de voir dans quelques cas les cristaux directement, mais on a rarement des formes cristallines nettes (J. M. Bloch, 1950 ; S. Caillère, A. Oberlin et S. Hénin, 1954 ; R. Grim, 1953 ; J. C. Griffiths, T. F. Bates et H. W. Shadle, 1955 ; H. H. Murray et S. C. Lyons, 1955 ; T. Sudo et H. Takahashi, 1955 ; J. L. White, 1955). C'est l'emploi des rayons X et des méthodes thermiques qui permettent de différencier les minéraux argileux entre eux.

Des travaux importants ont permis depuis une quinzaine d'années d'établir les structures des argiles et trois traités récents nous en donnent les résultats essentiels (Marshall, 1949 ; G. W. Brindley, 1951 ; R. E. Grim, 1953). C'est d'ailleurs une considération de structure qui nous guide dans la classification des argiles.

Les argiles sont des alumino-silicates plus ou moins hydratés, les ions silicium étant au centre de tétraèdres dont les sommets sont des atomes d'oxygène, les ions aluminium au centre d'octaèdres dont les sommets sont occupés soit par des atomes d'oxygène, soit par des groupements $(OH)^-$ (fig. 2).

Les structures correspondent à l'arrangement de tétraèdres et d'octaèdres. Ces couches se répètent périodiquement et créent des « feuillets », d'où le nom de phyllites donné aux argiles de cette série. Il existe de plus des argiles fibreuses, mais, comme elles n'interviennent pas dans notre étude, nous n'en parlerons pas ici.

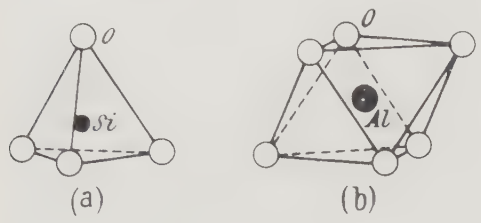

FIG. 2. — Entités structurales des minéraux argileux.

(a). - Tétraèdres SiO_2 - (b). - Ion Aluminium en position hexacoordonnée.

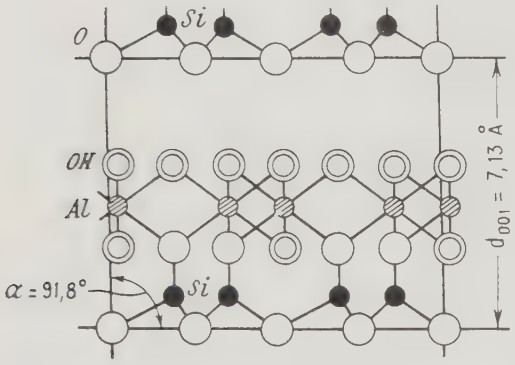

FIG. 3. — Structure de la kaolinite.
D'après G.W. Brindley (1948)

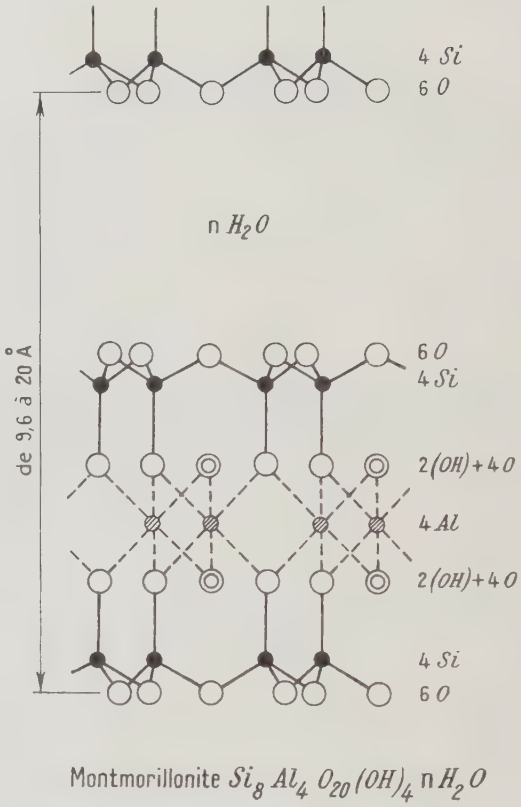

FIG. 4. — Structure de la montmorillonite.
D'après R.E. Grim (1953)

Les argiles phylliteuses se divisent en deux groupes :

— phyllites à feuillet tétraédrique-octaédrique dont le prototype est la kaolinite ;
— phyllites à feuillet tétraédrique-octaédrique-tétraédrique dont le prototype est la pyrophyllite.

PHYLLITES A FEUILLET TETRAEDRIQUE - OCTAEDRIQUE.

Nous donnons figure 3 la structure de la KAOLINITE d'après G. W. Brindley (1951). On peut voir que le feuillet a une épaisseur de 7,15 Å et que la maille unité répond à la formule brute : $Si_4Al_4O_{10}(OH)_8$.

Si on réunit, par la pensée, deux feuillets élémentaires de ce type, on obtient la structure de la DICKITE : d_{001} = 14,3 Å (J. W. Gruner, 1932).

Si on prend 6 feuillets élémentaires, on obtient la NACRITE : $d_{001} = 42,9$ Å (S. B. Hendricks, 1938).

Si on place une couche monomoléculaire d'eau entre les feuillets élémentaires, on a la structure de l'HALLOYSITE : $d_{001} = 10,1$ Å. Si ce minéral est chauffé, il perd son eau irréversiblement pour donner une MÉTAHALLOYSITE, caractérisée par une distance de base d_{001} variable entre 7,2 Å et 7,9 Å suivant le degré d'hydratation.

PHYLLITES A FEUILLET TETRAEDRIQUE-OCTAEDRIQUE-TETRAEDRIQUE

Nous donnons figure 4 la structure de la montmorillonite d'après R. E. Grim (1953) ; elle se déduit de la structure de la pyrophyllite établie par Edelman et Favejee (1940). On voit sur cette figure que deux cavités octaédriques sur trois sont occupées par des cathions trivalents. On peut, d'autre part, imaginer que les trois cavités soient occupées par des cathions divalents. Nous aurons donc deux types possibles :

— Phyllites dioctaédriques répondant à la formule : $Si_8Al_4O_{20}(OH)_4$ (pyrophyllite) ;

— Phyllites trioctaédriques où le magnésium remplace l'aluminium et répondant à la formule : $Si_8Mg_6O_{20}(OH)_4$ (talc).

Entre ces deux types extrêmes, il existe, par suite de remplacements isomorphiques, un grand nombre d'autres minéraux.

Al peut remplacer Si dans les tétraèdres. Des cavités octaédriques peuvent être occupées par des cathions de valence inférieure (Li^+ à la place de Mg^{2+}, Mg^{2+} à la place de Al^{3+}) ou de valeur égale (Fe^{3+} à la place de Al^{3+}). La différence de valence qui peut résulter de certains de ces remplacements est compensée par l'apparition de charges négatives libres à la surface des feuillets, charges qui peuvent être neutralisées par des cathions « compensateurs ».

L'introduction de ces cathions entre les feuillets provoque un écartement de ceux-ci qui peut favoriser l'introduction de couches d'eau. Ce fait rend les cathions compensateurs accessibles à des échanges reversibles avec les cathions contenus dans la phase dispersive qui est en contact avec l'argile. Ces cathions deviendront donc « échangeables », et l'argile en question sera caractérisée par sa *capacité d'échange de bases,* que l'on exprime en général en milli-équivalents pour 100 grammes de produit séché ou en abrégé *m.éq.*

Nous pouvons avoir, dans cette série, les corps suivants :

— MICAS. — Un Silicium sur quatre est remplacé par un Aluminium et les charges négatives ainsi créées sont compensées par la présence d'un cathion alcalin K^+ ou Na^+.

Caractères distinctifs. — Epaisseur $d_{001} = 10,0$ Å. Capacité d'échange nulle ; il n'y a pas possibilité d'interposition de molécules d'eau entre les feuillets.

— ILLITES. — Les substitutions Silicium - Aluminium sont moins importantes que dans le cas des micas ; l'édifice est également saturé par des ions K^+.

Caractères distinctifs. — Epaisseur $d_{001} = 10,0$ Å, mais certaines illites peuvent avoir une distance supérieure par suite d'interposition de molécules d'eau. Capacité d'échange comprise entre 20 et 35 milli-équivalents pour 100 grammes.

— MONTMORILLONITES. — Le terme de montmorillonite correspond à une série de minéraux très voisins découlant les uns des autres par suite de remplacements isomorphiques.

1° *Groupe dioctaédrique :* type pyrophyllite.

— Une partie de l'aluminium est remplacée par du magnésium : c'est la MONTMORILLONITE :

$$Si_8\ (Al_{4-x}\ Mg_x)\ 0_{20}\ (OH)_4\ M_x{}^+$$

— Une partie du silicium est remplacée par de l'aluminium : c'est la BEIDELLITE :

$$(Si_{8-x}\ Al_x)\ Al_4\ 0_{20}\ (OH)_4\ M^+$$

— L'aluminium est remplacé par du fer ferrique dans la beidellite : c'est la NONTRONITE :

$$(Si_{8-x}\ Al_x)\ Fe_4\ 0_{20}\ (OH)_4\ M_x{}^+$$

2° *Groupe trioctaédrique :* type talc.

— Une partie du magnésium est remplacée par du lithium: c'est l'HECTORITE :

$$Si_8\ (Mg_{6-x}\ Li_x)\ 0_{20}\ (OH)_4\ M^+$$

— Une partie du silicium est remplacée par l'aluminium : c'est la SAPONITE :

$$(Si_{8-x}\ Al_x)\ Mg_6\ 0_{20}\ (OH)_4\ M_x{}^+$$

Il n'y a évidemment pas de séparation rigoureuse entre ces différents types et il est plus correct d'écrire : $(Si_{8-x}\ Al_x)\ (Al_{4-y}\ Mg_y)\ 0_{20}\ (OH)_4\ M^+{}_{x+y}$

La valeur de x et x+y varie de 0,45 à 0,85, ce qui correspond à une capacité d'échange calculée égale à 65 à 120 milli-équivalents pour 100 grammes (R. Glaeser, 1954).

Caractères distinctifs. — Outre la capacité d'échanges des bases dont il vient d'être fait mention, les montmorillonites jouissent de la propriété de gonfler en présence d'eau par fixation d'une ou plusieurs couches d'eau entre les feuillets. Ceci se traduit aux rayons X par une distance d_{001} variable entre 9,5 Å et 20 Å suivant le degré d'hydratation. De plus, la montmorillonite fixe de nombreuses molécules organiques et en particulier le glycérol. Le gonflement de la montmorillonite dans le glycérol, et l'obtention d'une raie d_{001} égale à 17,7 Å, sont les tests les plus employés pour caractériser ce minéral.

— VERMICULITES. — Les substitutions sont plus régulières que dans les montmorillonites, les cathions compensateurs sont Ca^{2+} et Mg^{2+} entourés de six molécules d'eau.

Caractères distinctifs. — Capacité d'échange des bases du même ordre de grandeur que pour les montmorillonites. Les vermiculites peuvent contenir au maximum deux couches d'eau, cela les différencie des montmorillonites. La distance d_{001}, voisine de 14 Å à l'état normal, tombe aux environs de 9,5 Å par chauffage à 500°.

— CHLORITES. — Les cathions compensateurs ne sont plus des ions isolés comme dans les cas précédents, mais des groupements $[(Mg_2\ Al)\ (OH)_6]^+$ du type brucite, logés entre les feuillets.

Caractères distinctifs. — Capacité d'échange nulle. Ecartement d_{001} constant et voisin de 14 Å. Il n'y a pas de possibilité d'hydratation. Il faut cependant apporter une restriction à l'impossibilité d'hydratation ; en effet, depuis la découverte, en 1951, des chlorites dites « gonflantes » par I. Stéphen et D. M. C. MacEwan (1951) et par D. B. Honeyborne (1951), de nombreux auteurs ont signalé de tels minéraux hydratés.

MINERAUX NATURELS (« COUCHES MIXTES »)

Les minéraux naturels sont rarement purs, mais plutôt à l'état de mélanges. Les diverses phyllites sont alors empilées avec plus ou moins d'ordre et peuvent former des couches mixtes. Ces « couches mixtes », *mixed layer* de la littérature de langue anglaise, se manifestent par l'apparition, dans les diagrammes de rayons X, de raies excédentaires

qui ne peuvent être attribuées à un minéral déterminé. Ces raies sont les harmoniques OOL d'une raie OOl qui définit l'épaisseur de la couche mixte.

La considération des diagrammes de rayons X permet donc de mettre en évidence la pureté d'une argile ou l'existence d'un mélange de phyllites.

METHODES D'INVESTIGATION

En plus des rayons X dont nous venons de parler, les méthodes thermiques constituent un moyen d'investigation nous permettant de déterminer les quantités relatives des divers constituants d'un mélange d'argiles.

Nous avons, en effet, à notre disposition trois méthodes distinctes :

1° L'*analyse thermopondérale* qui fournit les pertes de poids en fonction de la température.

2° L'*analyse thermique différentielle* qui indique les transformations endothermiques ou exothermiques subies par les produits étudiés. La considération de l'intensité relative des crochets, obtenus sur les diagrammes, donne une indication quant au pourcentage des produits mélangés (J. Orcel, 1935).

3° La *dilatométrie* sert de confirmation aux autres études. Elle a cependant un petit inconvénient : il faut disposer d'une certaine quantité de produit pour confectionner les éprouvettes et on ne peut toujours disposer d'une telle quantité de produit.

Les méthodes thermiques peuvent, cependant, être influencées par la superposition de deux phénomènes voisins, de même signe ou de signe contraire. Les résultats s'en trouvent faussés. Il faut donc toujours comparer les résultats des différentes méthodes et ne pas se contenter de l'une d'entre elles. C'est ce que nous avons fait au cours de ce travail.

III. - ÉTUDE CHIMIQUE ET MINÉRALOGIQUE DU FILON

Comme nous l'avons dit dans l'introduction du chapitre précédent, nous avons été amenés à développer l'étude de la partie argileuse du filon bien au-delà de nos prévisions. C'est surtout sur l'argile de remplissage de ce filon que portera donc cette étude chimique et minéralogique.

La nécessité de travailler sur un produit défini nous a contraint à séparer en plusieurs phases distinctes les prélèvements argileux que nous avons faits. Pour alléger la rédaction, nous avons donné à ces phases un indicatif. Nous avons choisi pour cela les lettres A, B, C, D suivies du chiffre 1 ou 2 suivant qu'il s'agit du premier ou du deuxième prélèvement.

Après cette séparation, l'argile a été étudiée par les méthodes chimiques et minéralogiques. Nous avons également étudié la vanadinite, mais uniquement afin d'augmenter nos connaissances sur l'influence de l'argile dans la genèse de ce minéral.

Nous allons donc exposer dans ce chapitre :

1° La séparation des phases contenues dans les produits naturels bruts ;
2° Les méthodes de dosages employées ;
3° Les résultats des analyses chimiques ;
4° Les études thermiques ;
5° Les études radiocristallographiques ;
6° Les conclusions qui se dégagent de toutes ces études.

1. — SEPARATION DES PHASES

A/ *TRAITEMENT MECANIQUE*

Nous avons défini plus haut les deux prélèvements de produits argileux opérés à Hérival. Il n'est pas inutile d'insister sur le fait important suivant : le premier prélèvement se situe dans la partie centrale du filon et il représente donc bien la phase argileuse qui nous intéresse ; le deuxième se trouve juste à la partie inférieure de la couche humique.

Ces prélèvements se présentent sous la forme suivante :

— *Premier prélèvement :* débris de roches, petits grains de quartz et fragments de micas, fluorine violette, minéraux de plomb cristallisés, les uns orangés (vanadinite), les autres verdâtres (pyromorphite) ;

— *Deuxième prélèvement :* même allure que ci-dessus ; les minéraux de plomb sont cependant en quantité plus faible, mais nous trouvons beaucoup de radicelles autour desquelles l'argile est beaucoup plus orangée.

Nous avons traité mécaniquement ces deux prélèvements, sensiblement de la même façon : la partie fine a été broyée jusqu'à passer au tamis n° 200. Cependant, dans le cas du premier prélèvement, ce broyage s'est fait au mortier alors que dans le cas du second, nous avons simplement délité l'argile sèche entre les doigts. Dans le premier cas, en effet, nous introduisons dans la phase argileuse du filon les particules d'argile qui peuvent être collées aux débris de roche et provenir de leur décomposition. Dans l'autre cas, seule la partie argileuse du filon est utilisée. Nous verrons par la suite que cela n'a pas d'importance puisque nous serons amenés à considérer l'argile de remplissage comme le résultat de la décomposition des feldspaths des granulites, ainsi que l'avaient fait L. et H. Longchambon (1932).

B/ *MISE EN SUSPENSION*

Nous ne ferons pour exposer cette partie aucune distinction de prélèvement puisque nous avons procédé de la même façon pour les deux.

La poudre broyée et tamisée est mise en suspension à 5 % dans l'eau distillée. Le mélange est alors agité pendant 35 minutes à l'aide d'un agitateur à double hélice entraîné par un petit moteur électrique.

Une première suspension témoin de 40 grammes est ainsi restée stable pendant quatre jours.

C/ *OBTENTION DES PHASES PURES*

Les suspensions sont ensuite traitées de façon à obtenir des phases nettement distinctes et les plus pures possible. Nous utilisons une supercentrifugeuse Sharples, déjà employée par J. M. Bloch dans sa thèse (1950).

Phases A. — Elles se déposent lors de la supercentrifugation à 10.000 tours par minute ; le rendement moyen est de 30 % environ par rapport au produit brut traité. Dans la suite du texte, *nous désignerons par A1 et A2 les phases A relatives respectivement au premier et au deuxième prélèvement.*

Phases B. — Elles se déposent dans la partie inférieure de la supercentrifugeuse tournant à 37.000 tours par minute ; le rendement est de l'ordre de 1,5 %. Par la suite, nous parlerons également des *phases B1 et B2.*

Phases C. — Elles se déposent dans la partie supérieure de la supercentrifugeuse tournant à 37.000 tours par minute. Elles sont donc constituées par les particules les plus fines. D'autre part, elles se présentent sur le parchemin qui tapisse le bol de la supercentrifugeuse sous la forme d'une gelée translucide de couleur jaune clair ; le rendement est de l'ordre de 0,5 à 0,6 %. *Les phases C seront, elles aussi, désignées par C1 et C2, suivant leur prélèvement respectif.*

Phase D. — Elle reste au fond du récipient lors de la mise en suspension. Elle est formée d'un mélange de parties fines de roches et de sels minéraux : oxyde de plomb, oligiste, etc... *Nous avons considéré que nous avions affaire à la même phase D quelque soit le prélèvement,* et avons surtout étudié la partie argileuse du filon.

Devant le faible rendement en phases C, nous avons traité à nouveau les phases A et B. Nous avons obtenu à peine quelques grammes supplémentaires de la phase C. Il semble donc que nous n'avons que très peu d'argile pure dans les prélèvements, si nous admettons que la phase C est la plus pure et que tout le reste est constitué par les mélanges de divers constituants.

D/ *ETUDE RAPIDE DES DENSITES A L'AIDE DE LIQUEURS DENSES*

Nous avons pensé à la présence probable de sels de plomb et avons placé chacune des trois phases A, B, C au contact du bromoforme pur pour minéralogie Prolabo. Elles flottent toutes sur le bromoforme. Leur densité est donc inférieure à 2,90.

Nous passerons rapidement sur l'étude de la phase D. Nous nous sommes contentés de la traiter par les liqueurs denses pour récupérer les sels de plomb qu'elle contient. Le bromoforme permet cette récupération, mais également celle de fluorine. Il faut ensuite traiter par l'iodure de méthylène (densité : 3,33) pour séparer la fluorine qui flotte des composés plombifères qui tombent au fond.

2. — METHODES CHIMIQUES EMPLOYEES POUR LES DOSAGES

Nous avons utilisé pour étudier les phases A, B et C les diverses techniques dont nous avons parlé plus haut et y avons ajouté l'analyse chimique destinée, non pas à nous donner la formule brute de l'argile, mais plutôt à déterminer les produits étrangers ou adsorbés qu'elle contient.

Nous citerons, pour mémoire seulement, le test coloré à la benzidine, positif avec nos produits, mais dont la valeur est très controversée (Bloch, 1950) et qui n'indique que la présence de substances oxydantes.

A/ *DOSAGE DU PLOMB*

Les quantités de plomb à doser étant très faibles, nous avons écarté la méthode pondérale, trop peu sensible. Nous avons successivement utilisé la méthode au compléxon III, puis celle à la dithizone.

UTILISATION DU COMPLEXON III.

Le compléxon III ou titriplex III Merck est le sel disodique de l'acide éthylène-diamine-tétracétique.

Nous avons d'abord utilisé la méthode suivante, préconisée par Schwarzenbach et Biedermann (1948) et par Flaschka et Huditz (1952).

Prélever 10 ml de liquide à analyser ; ajouter 5 ml de solution de tartrate acide de potassium à 1 % ; on neutralise une première fois par NaOH N/10 en présence de rouge de méthyle (on peut y ajouter un peu de vert de bromocrésol pour augmenter la sensibilité du virage, qui a lieu alors du rouge au vert). Il suffit ensuite d'ajouter quelques gouttes de compléxon III 0,1 M et de titrer avec la soude : 1 ml NaOH N/10 = 10,36 mg de plomb.

Nous avons ensuite essayé la méthode directe avec comme indicateur le Noir Eriochrome. En effet, la méthode précédente, insuffisamment sensible, ne nous a pas donné de résultats très corrects.

Le plomb doit être complexé en présence de tartrate. Le titrage doit se faire à pH 10. L'indicateur est une solution de Noir Eriochrome T à 0,2 % dans la triéthanolamine. Enfin, on peut doser en présence de mercure, zinc, cadmium, cuivre, nickel, cobalt, et de faibles quantités de manganèse et de fer, à condition de masquer ces métaux par addition de CNK.

L'indicateur vire du rouge violacé au bleu.

UTILISATION DE LA DITHIZONE : $S = C \begin{cases} NH—NH—C_6H_5 \\ N=N—C_6H_5 \end{cases}$

Nos solutions contenaient souvent de très faibles quantités de plomb et les résultats des dosages au compléxon III n'étaient pas assez précis. Nous avons alors adopté la méthode à la dithizone ou diphénylthiocarbazone

Tous les résultats de dosages de plomb indiqués dans ce travail sont obtenus avec cette méthode.

Nous avons utilisé la méthode volumétrique décrite dans le traité de G. Charlot et D. Bézier (1955).

Prendre 10 ml de solution contenant entre 50 et 100 microgrammes de plomb. Neutraliser par NH_4 OH jusqu'à pH 8-9. Ajouter : 5 ml de solution aqueuse de citrate trisodique à 10 %, 2 ml de solution aqueuse de CNK à 10 %, 1 ml de solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine à 10 %, 10 ml de solution tampon à pH 10, contenant 6 ml de NH_4 OH pure et 5 g de Cl NH_4 dans 100 ml d'eau distillée.

Agiter dans une ampoule à décantation avec 0,5 ml de solution à 0,025 ‰ de dithizone dans le chloroforme pur pour analyses. Cette dernière solution est obtenue par dilution extemporanée d'une solution de réserve à 0,025 %.

La solution chloroformique de dithizone est normalement verte. Le dithizonate de plomb est rouge cinabre. La dithizone va donc passer du vert au rouge cinabre.

Décanter ; rincer avec $CHCl_3$ pur et recommencer.

Quand la dithizone passe du vert au mauve (superposition de rouge et de vert), le dosage est terminé.

Il faut, avant chaque dosage, étalonner la solution de dithizone avec une solution de nitrate de plomb contenant 10 mg de plomb par litre. On doit tenir compte du plomb contenu sous forme d'impuretés dans les réactifs et la vaisselle titrée. Il faut donc procéder à un dosage à blanc avant chaque série de dosages et déduire, des résultats obtenus, les quantités trouvées dans les réactifs.

Les résultats que donne cette méthode sont reproductibles et la technique est d'une grande sensibilité.

B/ *DOSAGE DU VANADIUM*

Nous avons dosé le vanadium à l'état vanadique par la méthode colorimétrique ; sous forme d'acide phosphovanadotungstique (A. P. Vinogradov, 1931 ; E. B. Sandell, 1950 ; Duval, 1954).

A 10 ml de la solution étudiée, rendue à peu près demi-normale en acide sulfurique, nitrique, ou chlorhydrique, ajouter 1 ml d'acide phosphorique au demi et 0,5 ml de tungstate de sodium à 16 %. Chauffer à l'ébullition (s'il y a des traces de fer dans la solution) ; refroidir ; compléter à 50 ml. Faire la mesure à 4.000 Å sur une partie aliquote. On peut doser jusqu'à 2 microgrammes de vanadium à 1 % près.

Pour la recherche qualitative du vanadium, nous utilisons la réaction d'oxydation de l'aniline par les ions vanadiques en milieu acide [G. Almassy et Z. Nagy (1955)].

L'aniline se colore en vert. En ajoutant des ions oxaliques, les ions étrangers, même à dose centuple, ne gênent pas.

C/ *DOSAGE DU CHLORE*

Nous dosons le chlore par la méthode de Charpentier-Volhardt en milieu nitrique.

A 10 ml de solution à doser, ajouter 10 ml d'une solution de nitrate d'argent N/20 ; acidifier par NO_3H ; mettre quelques gouttes d'une solution d'alun de fer à 5 % comme indicateur et doser l'excès de nitrate d'argent par une solution N/20 de sulfocyanure d'ammonium. Dès que tout l'argent est dosé, la solution vire au rouge par formation de sulfocyanure ferrique.

Quand on a très peu de chlore à doser, il faut utiliser des solutions N/50 afin d'augmenter la sensibilité.

Nous parlerons dans la suite de chlore dosé après destruction. Il s'agit de la méthode de Baubigny et Chavanne.

Le principe est le suivant. On chauffe le produit avec de l'acide sulfurique concentré, du bichromate de potassium et du nitrate d'argent. Le chlore est déplacé et se dégage ; il traverse un barboteur rempli d'une solution alcaline d'arsénite de sodium et se fixe dans cette solution. On dose ensuite le chlore contenu dans cette solution par la méthode précédente.

D/ *DOSAGE DU PHOSPHORE*

Nous ne pouvons utiliser directement la méthode colorimétrique basée sur la formation du phosphovanadomolybdate ; en effet, nous sommes en présence de quantités importantes de silice. Il nous faut d'abord insolubiliser la silice.

Nous traitons pour cela nos solutions par ClO_4H pur ; évaporation à sec et reprise par ClH pur. La solution filtrée sur verre fritté est ensuite neutralisée et dosée (G. Charlot et D. Bézier, 1955).

Prendre 10 ml de solution précédemment traitée pour éliminer la silice ; ajouter 10 ml de solution vanadique (2,5 g de vanadate d'ammonium + 20 ml de NO_3H pur par litre), 10 ml d'acide nitrique au demi et enfin 10 ml de solution de molybdate de sodium à 10 %. Compléter à 100 ml ; attendre 30 minutes. Effectuer le dosage colorimétrique avec une longueur d'onde de 4.600 Å.

E/ *DOSAGE DE L'ARSENIC*

L'arsenic est dosé par iodométrie.

A 10 ml de prise d'essai rendue acide avec une normalité de 4,5 en acide chlorhydrique, on ajoute un excès (30 ml) de solution d'iodure de potassium à 3 % et on dose par $S_2O_3Na_2$ N/20 l'iode libéré. La fin du dosage se fait en présence d'empois d'amidon pour augmenter la sensibilité.

F/ *DOSAGE DES MATIERES HUMIQUES*

Nous avons employé parallèlement deux méthodes, de façon à voir si nos chiffres concordaient : la méthode sulfochromique de Cordebard (1941), et la méthode d'Anne.

Cette dernière est la méthode classique employée par les pédologues ; elle nous a été indiquée par le professeur Duchaufour [1].

Le principe de ces deux méthodes est très voisin, mais la méthode de Cordebard permet de mener l'attaque sulfochromique à un degré plus poussé, car la température est supérieure à 100° C.

Le principe est le suivant : à une quantité donnée de produit, on ajoute x ml de solution de bichromate en présence d'acide sulfurique concentré. On fait bouillir jusqu'à destruction totale de la matière organique (méthode de Cordebard) ou pendant 5 minutes après la retombée de la première goutte (méthode d'Anne qui utilise un réfrigérant ascendant). On dose ensuite la quantité de bichromate qui a réagi et on en déduit la quantité de carbone correspondante, en supposant que le bichromate a servi uniquement à oxyder le carbone sous forme de CO_2.

Les résultats seront différents suivant la durée de l'attaque dans la méthode de Cordebard.

G/ *CAPACITE D'ECHANGE DES BASES*

Nous avons vu dans le rappel des notions sur les argiles que la capacité d'échange des bases est une caractéristique des diverses argiles. Nous ne nous sommes pas privés de cette donnée et nous avons déterminé la capacité d'échange de nos diverses phases.

Nous avons utilisé deux méthodes, suivant que nous nous occupions du premier ou du deuxième prélèvement. On verra plus loin que le premier prélèvement est constitué d'une argile riche en plomb échangeable ; nous avons donc déterminé cette quantité de plomb. Le chiffre ainsi obtenu est certainement inférieur à la capacité réelle de l'argile qui contient des cathions échangeables autres que le plomb.

Le deuxième prélèvement au contraire ne contient que des traces de plomb échangeable. Nous avons alors préféré déterminer la capacité d'échange par la méthode de R. Glaeser (1954).

Méthode directe.

Elle consiste à échanger les cathions obtenus dans l'argile contre un cathion alcalin et à les doser dans le liquide d'échange.

Pour cela, on agite l'argile en présence d'une solution à 10 % de NO_3K ; on centrifuge et on récupère le liquide de centrifugation. Ces opérations sont recommencées trois ou quatre fois de suite. Enfin, on lave l'argile à l'eau distillée et on récupère les eaux de lavage qui sont ajoutées aux eaux-mères des centrifugations précédentes.

Il ne reste plus qu'à doser les cathions contenus dans le liquide obtenu.

Cette méthode est généralement employée quand on a affaire à une argile riche en un seul cathion ; dans ce cas, la capacité d'échange est égale à la quantité de milli-équivalents du cathion recueilli. Quand on a affaire à un mélange plus complexe, la méthode de R. Glaeser est plus pratique.

Méthode de Glaeser.

Elle consiste à doser l'acidité libre d'une argile — H en la traitant par des quantités croissantes de soude et en dosant la soude restant en solution.

On porte sur un graphique, en abscisses, les quantités de soude mises en présence d'argile

---

(1) Qu'il nous soit permis de remercier ici M. le professeur Duchaufour, de l'Ecole Nationale des Eaux et Forêts de Nancy, qui a bien voulu nous faire profiter de ses précieux conseils.

et, en ordonnées, les quantités restant en solution. Les points sont alignés et l'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses donne la capacité d'échange.

On a coutume d'exprimer la capacité d'échange des bases en milli-équivalents pour 100 grammes de produit séché à 105° C. Nous utiliserons cette notation dans notre travail.

3. — RESULTATS DES ANALYSES

Nous avons procédé à des analyses fractionnées de façon à mettre en évidence autant que possible les différents minéraux séparément. Il nous a, en effet, paru plus utile de savoir sous quelle forme se trouvait le plomb dans l'argile que d'en connaître la quantité brute totale. Nous pouvons ainsi faire apparaître les cathions sous leurs différentes formes : échangeables, solubles dans l'acide nitrique, dans l'eau chaude (cas du chlorure de plomb), et enfin complexés qui ne peuvent être mis en évidence que par destruction totale.

A/ *ANALYSE DE LA VANADINITE* (Phase D)

Nous avons fait deux séries d'analyses différentes : dans un cas, analyse fractionnée portant sur des cristaux triés à la pince et broyés ; dans l'autre, destruction brutale de minéraux obtenus par séparation à l'aide de liqueurs denses.

Les tableaux I et II donnent les résultats de ces analyses.

Traitements	Pb^{2+}	$(VO_4)^{3-}$	Cl^-
Eau bouillante	8		7
NO_3H dilué	115	3,4	14,9
Fusion alcaline	545	336	84
Total	668	339,4	105,9

TABLEAU I. — Analyse fractionnée de cristaux de vanadinite.

Les résultats sont exprimés en milli-équivalents pour 100 grammes ; le vanadium est exprimé en $(VO_4)^{3-}$. L'analyse n'a porté que sur les trois éléments : Pb, Cl, V.

Pb^{2+}	Cl^-	$(VO_4)^{3-}$	$(PO_4)^{3-}$	$(AsO_4)^{3-}$
669,75	70,80	438,5	70,9	54,6

TABLEAU II. — Analyse de la vanadinite par destruction brutale.

Résultats exprimés en milli-équivalents pour 100 grammes.

Si on transforme les résultats ci-dessus pour faire apparaître V_2O_5, P_2O_5, et As_2O_5 et si l'on compare avec les résultats publiés par L. et H. Longchambon (1932), on peut dresser le tableau suivant :

Auteurs	Pb	Cl	V_2O_5	P_2O_5	As_2O_5
L. et H. Longchambon	65	2,1	14	1,6	2,7
G. Durand	69,1	3,75	10,3	—	—
G. Durand	69,2	2,6	13,3	1,3	2,1

TABLEAU III. Analyses comparées de la vanadinite d'Hérival.
Les résultats sont donnés en pourcentages.

Ces résultats mettent bien en évidence la présence de vanadinite, de pyromorphite et de miméfèse ; mais alors que Traedwell (1947) indique une facile décomposition de la vanadinite par NO_3H dilué et froid, il nous a toujours été impossible de le faire. Seule une partie du minéral est soluble dans NO_3H dilué (tableau I) et le rapport Pb^{2+}/Cl^- exprimé en m. éq. est bien de l'ordre de 10/1. Il y a un gros déficit de vanadium mais, comme nous n'avons pas dosé le phosphore et l'arsenic, nous ne pouvons pas conclure.

Dans cette même analyse, nous avons mis en évidence la présence d'un peu de chlorure de plomb libre que nous pouvons dissoudre dans l'eau bouillante.

Si nous considérons l'analyse totale du produit (L. et H. Longchambon, 1932), nous trouvons les teneurs suivantes :

SiO_2 : 8 % Al_2O_3 : 3 % Fe_2O_3 : 0,2 %

Si nous faisons le rapport $(Al_2O_3 + Fe_2O_3)/SiO_2$, nous obtenons 0,4.

Le rapport *alumine/silice théorique* dans une montmorillonite du type dioctaédrique est : $Al_2O_3/4\ SiO_2 = 102 : 240 = 0{,}425$. Il est par contre de : $Al_2O_3/2\ SiO_2 = 102 : 120 = 0{,}85$ dans le cas d'une kaolinite.

Il semble donc que l'impureté argileuse liée intimement au minéral, dans notre échantillon de vanadinite, est une argile du type montmorillonite et non pas une kaolinite. Nous reviendrons sur ce fait quand nous traiterons des autres méthodes d'étude.

B/ ANALYSE DE LA PHASE C 1

Nous donnons dans le tableau IV les résultats des analyses de la phase C 1. Ces analyses ont seulement porté sur le plomb et le chlore.

Traitements	Pb^{2+}	Cl^-
Méthode directe	65	
Traitement par NO_3H dilué	35	15
Epuisement par l'eau bouillante (résultats évalués en chlore)	—	40
Destruction totale	18,1	12
Total	118,1	67

TABLEAU IV. — Analyse de la phase C 1.
Les résultats sont donnés en milli-équivalents pour 100 grammes de produit séché à 105° C.

C/ *ANALYSE DES PHASES (C 2 + B 2) et A 2*

Nous avons fait ensuite une série d'analyses portant sur le deuxième prélèvement. Les résultats obtenus ont été tellement différents des résultats exposés précédemment que nous avons supposés avoir affaire à un complexe naturel nouveau.

Nous avons groupé dans les tableaux V et VI les résultats des analyses de ces phases.

Traitements	Pb^{2+}	Cl^-	Fe^{3+}	$(VO_4)^{3-}$	$(PO_4)^{3-}$	$(AsO_4)^{3-}$
Méthode directe	0,04	—				
Attaque par NO_3H dilué au 1/50e ..	11,8	1,96	180	15,3	61,9	15,5
Attaque par NO_3H dilué au 1/2	6,9	—	135	7,2	14,2	43,5
Destruction par fusion alcaline	4,0	0,2	70,75	20,40	176,6	67,9
Epuisement par l'eau bouillante ...	*aucun élément dosable*					
Total	22,74	2,16	385,75	42,9	252,7	126,9

TABLEAU V. — Analyse de la phase A 2.

Les résultats sont exprimés en milli-équivalents pour 100 grammes de produit séché à 105° C.

Il ressort de ce tableau que l'échange des bases évalué en $(Pb)^{++}$ est pratiquement nul.

Traitements	Pb^{2+}	Cl^-	Fe^{3+}	$(VO_4)^{3-}$	$(PO_4)^{3-}$	$(AsO_4)^{3-}$
Méthode directe	0,2	—	8	5	traces	—
Traitement par NO_3H dilué au 1/50e	4,75	0,39	24	3,1	traces	—
Epuisement par l'eau bouillante	0,4	1,17	6	4,25	traces	—
Destruction par fusion alcaline	5,2	0,21	80	19,5	30,6	traces
Total	10,55	1,77	118	31,85	30,6	traces

TABLEAU VI. — Analyse du mélange des phases B2 et C2.

Les résultats sont exprimés en milli-équivalents pour 100 grammes de produit séché à 105° C.

On remarquera là encore que l'échange des bases exprimé en Pb^{2+} est sensiblement nul et qu'il est de 8 milli-équivalents en ions Fe^{3+}.

D/ *INTERPRETATION DES RESULTATS DES ANALYSES*

Les résultats de l'agitation avec une solution de NO_3K nous donnent un chiffre de capacité d'échange des bases de l'ordre de 65 milli-équivalents de Pb^{2+} pour le premier prélèvement (tableau IV) et de l'ordre de 0,2 milli-équivalents de Pb^{2+} pour le second. La présence, dans ce dernier, de fer échangeable nous indique que l'argile contient d'autres cathions. D'autre part, l'analyse complète montre la présence d'une notable quantité de fer ainsi que la fixation importante d'ions $(PO_4)^{3-}$. Nous avons donc décidé de déterminer la capacité d'échange de notre produit par la méthode de R. Glaeser.

Nous avons électrodialysé une fraction de la phase A 2, puis nous avons déterminé sa capacité d'échange.

Nous avons trouvé 8 milli-équivalents pour 100 grammes (fig. 5 A). On peut rapprocher ce résultat de la quantité de fer échangeable dans les phases B 2 + C 2, puisque nous n'avions pas dosé le fer dans le liquide d'échange des bases de A 2 (tableau V).

Devant ce résultat faible, nous avons mis en cause la présence de matières humiques et la phase A 2 électrodialysée a été traitée par l'eau oxygénée à 20 volumes. Après ce traitement, la capacité d'échange est à nouveau déterminée. On trouve alors 45 milli-équivalents pour 100 grammes (fig. 5 B).

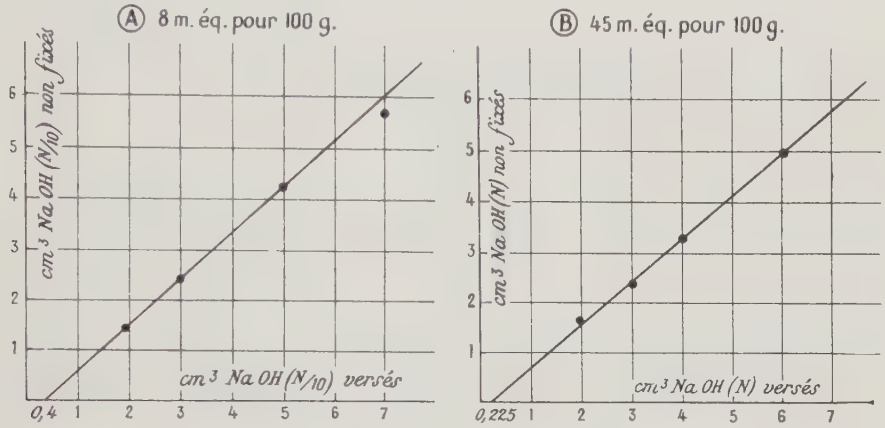

FIG. 5. — Capacité d'échange des bases de la phase A2 après électrodialyse (A) et après traitement à l'eau oxygénée (B). Quantité traitée : 0,5 gramme.

Les matières humiques saturent donc partiellement l'argile de la phase A 2, car si on les élimine grâce au perhydrol, la capacité d'échange augmente et atteint 45 milli-équivalents pour 100 grammes, soit une variation de 45 — 8 = 37 milli-équivalents pour 100 grammes.

Un dosage des matières humiques nous a donc paru nécessaire. Nous avons utilisé parallèlement la méthode de Cordebard et la méthode d'Anne. Les résultats sont groupés sur le tableau VII.

	Méthode de Cordebard	Méthode d'Anne
Avant traitement par H_2O_2	1,32	0,79
Après traitement par H_2O_2	0,55	0,2
Différence	0,77	0,59

TABLEAU VII. — Dosage des matières humiques dans la phase A 2.
Les résultats sont exprimés en grammes de carbone pour 100 grammes.

Il ne faut pas s'étonner de la différence entre les deux méthodes ; en effet, les dilutions du mélange chromique et la température sont différentes dans chacune d'elles (cf. p. 87).

La considération de ces chiffres montre que toutes les matières humiques n'ont pas été détruites par le perhydrol. Un nouveau traitement par l'eau oxygénée à un volume, effectué sur la phase A 2, déjà traitée au perhydrol, a diminué encore la quantité de matières humiques contenues dans l'argile. Leur teneur déterminée par la méthode de Cordebard est tombée à 0,09 %.

La capacité d'échange déterminée par la méthode de R. Glaeser nous donne 37 milli-équivalents saturés par les matières humiques ; mais comme celles-ci n'étaient pas toutes détruites par le perhydrol, ce chiffre est inférieur à la réalité. Il correspond seulement à la différence entre la quantité totale et la quantité restante. Il faut donc le corriger pour obtenir une valeur exacte.

La correction la plus vraisemblable est celle qui tient compte des résultats de la méthode de Cordebard. On obtient alors : (37 × 1,32) : 0,77 = 63 milli-équivalents pour 100 grammes.

Si on admet la méthode d'Anne, la correction sera : (37 × 0,79) : 0,59 = 50 milli-équivalents pour 100 grammes.

En ajoutant les 8 milli-équivalents (fig. 5 A) indépendants des matières humiques, on trouve une capacité d'échange totale de 58 à 71 milli-équivalents pour 100 grammes.

De toutes façons, ces résultats nous permettent de conclure à la présence d'une argile dont la capacité d'échange est assez voisine de celle de la montmorillonite naturelle. Les résul-

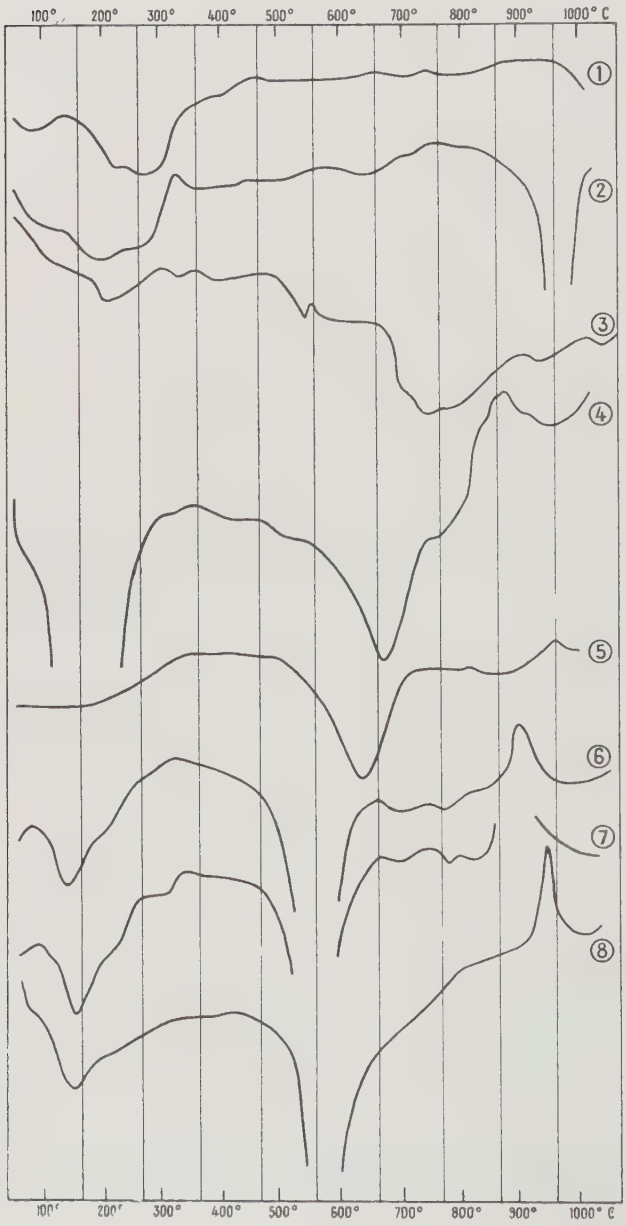

FIG. 6. — Courbes d'analyse thermique différentielle.

1. — Vanadinite du djebel Mahseur (Maroc).
2. — Vanadinite d'Hérival (Vosges).
3. — Phase C_1 (premier prélèvement).
4. — Montmorillonite saturée en ions Pb^{2+}, préparée au laboratoire.
5. — Phase A_2 (second prélèvement).
6. — Phase A_1 (premier prélèvement).
7. — Phase B_1 (premier prélèvement).
8. — Produits de décomposition des feldspaths de la roche encaissante.

tats obtenus par les autres méthodes nous permettront de conclure à la présence effective de montmorillonite comme argile de remplissage du filon. Cette montmorillonite n'est pas pure, car sa capacité d'échange est inférieure à la capacité théorique (95 m. éq. pour 100 g) ; d'autre part, le fait de trouver, en dehors de l'échange des bases, des minéraux élaborés à l'intérieur de cette argile, nous fait penser à une structure en couches mixtes. Nous aurions donc affaire à un mélange de montmorillonite et d'un minéral dérivé de la montmorillonite par fixation de minéraux entre les feuillets. Les autres méthodes d'étude nous ont permis de vérifier cette hypothèse.

4. — ETUDES THERMIQUES

A/ *ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE*

Nous avons groupé sur la figure 6 les courbes d'analyse thermique différentielle que nous avons réalisées.

Elles mettent bien en évidence la présence de montmorillonite dans l'argile du filon, ainsi que la présence d'argile en inclusion dans la vanadinite naturelle.

Nous allons considérer chaque courbe séparément.

La *courbe 4* correspond à une montmorillonite saturée en ions Pb^{2+} préparée au laboratoire. Elle nous servira de courbe de référence.

Les *courbes 3, 6 et 7* se rapportent au premier prélèvement. La phase A 1 correspond à la *courbe 6,* la phase B 1 à la *courbe 7* et la phase C 1, la plus pure, à la *courbe 3.*

Alors que les phases A 1 et B 1 présentent manifestement le mélange de deux minéraux argileux dont l'un est la montmorillonite et l'autre la kaolinite, la phase C 1 est constituée de montmorillonite à peu près pure (la courbe 3 est, en effet, très voisine de la courbe 4 ,compte tenu du fait que nous disposions de très peu de produit ce qui fait que les anomalies thermiques n'ont pas la même intensité). Il faut cependant remarquer que la phase C 1 présente peu d'eau d'hydratation. Si l'on se reporte aux analyses chimiques (tableau IV), on voit que l'argile C 1 contient des sels de plomb inclus qui forment un complexe mis en évidence seulement par destruction. Notre phase C 1 est donc une montmorillonite ayant absorbé des sels de plomb, ce qui explique la faible quantité d'eau d'hydratation mise en évidence par l'analyse thermique différentielle. J. M. Bloch (1950) a en effet montré, dans le cas de la « montmorillonite - chlorure d'argent », que le fait de placer certaines molécules entre les feuillets de la montmorillonite fait perdre à cette dernière sa capacité de gonflement dans l'eau.

La *courbe 5* correspond à la phase A 2. C'est une courbe de pseudo - chlorite ferrifère ; l'analyse chimique (tableau V) montre en effet la forte teneur en fer de cette argile. La différence entre les deux prélèvements n'est cependant qu'apparente du point de vue argile. S. Caillère, S. Hénin et J. Esquevin (1954) ont montré que « si un minéral de ce type est soumis à l'action des agents atmosphériques, on peut s'attendre à le voir évoluer rapidement et retourner probablement à la forme montmorillonitique ou illitique à partir de laquelle il s'est vraisemblablement formé ».

La *courbe 8* se rapporte aux produits de décomposition des feldspaths de la roche encaissante. C'est une courbe de kaolinite mélangée à de la montmorillonite.

Enfin, les *courbes 1 et 2* sont relatives, respectivement, à un échantillon de vanadinite du djebel Mahseur [1] (Maroc) et à la vanadinite d'Hérival. Elles présentent le même crochet endothermique à basse température ; on remarque ensuite de légers accidents vers 700 et 770° (courbe 1) et vers 650 et 780° (courbe 2) ; enfin, un grand crochet endothermique vers 950° (pour la courbe 2) correspond à la fusion ; il est seulement amorcé pour la courbe 1. On peut conclure de ces phénomènes à la présence d'une impureté argileuse identique dans les deux échantillons, impureté qui se voit d'ailleurs microscopiquement.

Nous avons en effet trouvé, dans une partie bien cristallisée de la vanadinite du djebel Mahseur, des inclusions blanches, argileuses, dont nous n'avons pu faire l'étude thermique étant donnée la trop faible quantité de produit, mais dont nous avons fait les diagrammes de rayons X.

En conclusion, l'argile du filon est de nature montmorillonitique pour sa plus grande partie. La montmorillonite peut d'ailleurs être partiellement transformée en un minéral pseudo - chloritique par insertions de composés minéraux entre ses feuillets.

B/ *ANALYSE THERMOPONDERALE*

Nous avons groupé sur la figure 7 les courbes d'analyse thermopondérale. Nous avons, là encore, fait figurer la courbe relative à la montmorillonite - Pb^{2+}, prise comme étalon (*courbe 2*).

Les *courbes 5 et 6* sont respectivement relatives aux phases B 1 et A 1 ; elles ont une allure semblable à celle de la montmorillonite. Le caractère montmorillonitique s'affirme quand on passe de la phase A 1 à la phase B 1. C'est ce que nous avons déjà remarqué dans l'analyse thermique différentielle. Nous avons donc affaire indiscutablement à de la montmorillonite. Celle-ci est vraisemblablement mélangée à un autre minéral sans eau d'hydratation ce qui réduit la perte de poids à basse température (100 - 150° C) — et dont l'eau de constitution part aux environs de 500° C — ce qui augmente la perte de poids entre 500 et 700° C. Nous avons donc le choix entre le type chlorite et le type kaolinite pour ce second minéral.

L'examen des *courbes 3 et 4,* se rapportant respectivement aux phases B 2 et A 2, n'apporte rien de nouveau si ce n'est qu'il nous montre la présence d'un mélange d'argile ; l'eau d'hydratation a presque complètement disparu (il faut tenir compte du fait que ces argiles ont été conservées à l'étuve à 105° pendant longtemps et qu'elles ont été laissées à l'air du laboratoire pendant deux jours seulement avant l'étude thermique). De toutes façons, cela ne saurait empêcher les pertes de poids entre 100 et 200°, et il est visible sur les courbes qu'elles sont pratiquement nulles.

---

(1) Nous tenons à renouveler ici nos remerciements à M. le Professeur J. Orcel, Directeur du Laboratoire de Minéralogie du Muséum, qui nous a communiqué cet échantillon de vanadinite du djebel Mahseur.

Nous avons représenté par la *courbe 7* la perte de poids de l'argile de décomposition des feldspaths de la roche encaissante. La présence de montmorillonite est manifeste. Nous avons là encore un mélange de deux argiles dont l'une est la montmorillonite, l'autre étant, dans ce cas, vraisemblablement la kaolinite. La proportion de montmorillonite est suffisamment importante pour que la courbe de perte de poids de la kaolinite soit totalement déformée. En effet, l'eau de constitution qui, dans le cas de la kaolinite, part entre 500 et 550° C disparaît lentement, ici, entre 500 et 850° C.

Enfin, la *courbe 1* représente la perte de poids de la vanadinite d'Hérival. On peut remarquer un départ d'eau entre 350 et 550° C, la perte de poids au-dessus de 800° étant due, à notre avis, à la dissociation du chlorure de plomb au cours de la fusion du minéral.

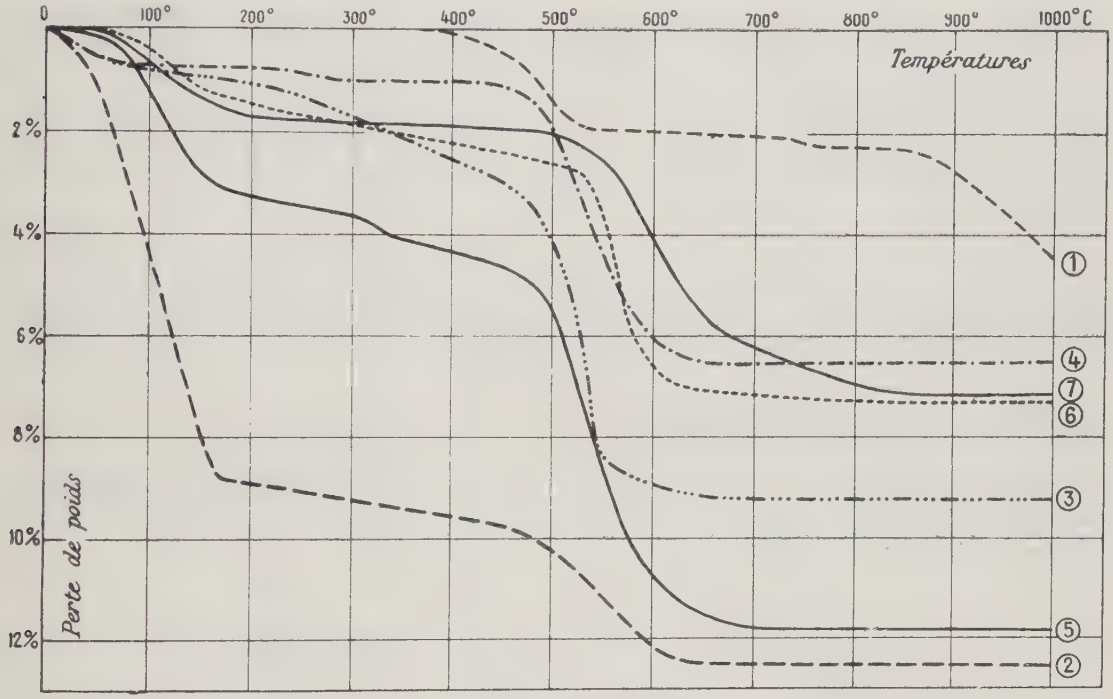

FIG. 7. — Courbes d'analyse thermopondérale.

1. — Vanadinite d'Hérival (Vosges).
2. — Montmorillonite saturée en ions Pb^{2+}, préparée au laboratoire.
3. — Phase B_2 (second prélèvement).
4. — Phase A_2 (second prélèvement).
5. — Phase B_1 (premier prélèvement).
6. — Phase A_1 (premier prélèvement).
7. — Argile de décomposition des feldspaths de la roche encaissante.

Le départ d'eau confirme donc la présence d'un élément argileux au sein de la vanadinite. Nous ne pouvons cependant pas conclure sur la nature de cette argile. Le fait qu'il n'y ait pas d'eau d'hydratation ne peut en aucun cas infirmer la présence de montmorillonite. En effet, la montmorillonite n'est vraisemblablement présente qu'à l'état de minéral saturé de sels de plomb ayant, par là même, perdu sa capacité d'hydratation.

C/ *INTERPRETATION DES RESULTATS*

L'argile de remplissage du filon est formée d'un mélange de montmorillonite et de kaolinite. La montmorillonite est masquée dans la partie supérieure du filon (deuxième prélèvement) sous forme d'un minéral pseudo - chloritique riche en fer et en matières humiques. Un traitement de ce minéral par l'eau oxygénée fait apparaître, en éliminant ces dernières, une capacité d'échange des bases de l'ordre de 71 milli-équivalents (voir 92).

La faible quantité de montmorillonite pure (phases C) que nous avons pu recueillir montre que nous sommes plutôt en présence d'un complexe où les argiles de constitution sont intimement mêlées.

L'étude des produits de décomposition des feldspaths de la roche encaissante fournit une explication de l'origine de la montmorillonite du filon. Il est vraisemblable que celle-ci provient de la décomposition des feldspaths des granulites. Le fait de trouver toujours le mélange montmorillonite - kaolinite dans le filon et dans les produits de décomposition des feldspaths semble confirmer notre hypothèse. Nous avons, en outre, trouvé au centre du filon argileux des fragments de granulite très altérée, mais encore reconnaissable.

Des travaux récents confirment, d'une part que la montmorillonite peut être le résultat de la décomposition des feldspaths, et spécialement des plagioclases (E.W. Tooker, 1955), d'autre part que la montmorillonite se trouve dans les zones d'altération maximum (H. H. Murray et R. K. Leininger, 1955.)

Nous admettrons donc que l'argile provient essentiellement de la décomposition des feldspaths des granulites encaissantes.

D'autre part, nous avons mis en évidence la présence d'argile dans la vanadinite et nous confirmons ainsi les résultats de l'analyse chimique (cf. p. 89) qui montre la présence d'une impureté argileuse du type montmorillonite.

5. — ETUDES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES

Nous allons étudier successivement le premier prélèvement, le deuxième, les produits de décomposition des feldspaths des granulites et finalement la vanadinite d'Hérival. Nous comparerons cette dernière à celle du djebel Mahseur.

A/ *PREMIER PRELEVEMENT*

PHASE C 1.

Nous avons tout d'abord étudié la phase C 1 ; nous nous sommes seulement intéressés aux raies de grand écartement de façon à mettre en évidence la nature de l'argile qu'elle contient.

Nous avons caractérisé la présence de montmorillonite par sa capacité de gonflement en présence de glycérol. On peut voir sur le tableau VIII que la phase C 1 est constituée essentiellement de montmorillonite mélangée à une faible quantité de kaolinite. Ce

résultat confirme ce que nous ont déjà appris les études chimiques et thermiques de cette phase.

Phase C 1		Phase C 1 + Glycérol		Raies imputables à :	
Distance mesurée (en Angst.)	Intensité estimée	Distance mesurée (en Angst.)	Intensité estimée	Montmorillonite	Kaolinite
14,6	6	17,7	4	001	—
—	—	8,9	3	002	—
—	—	7,2	2	—	001
4,4	10	4,45	8	11.02	11.02
—	—	3,83	2	—	$02\bar{1}$
2,54	2	—	—	13.20	—

TABLEAU VIII. — Résultats de l'étude aux rayons X de la phase C 1.

Les raies de la kaolinite ne sont visibles que dans le produit traité au glycérol ; nous en concluons donc à la présence de kaolinite, mais en très faible quantité.

PHASE B 1.

Les radiogrammes montrent la présence de kaolinite et de montmorillonite. Nous avons porté sur le tableau IX les distances mesurées et avons indiqué les raies propres aux deux minéraux : kaolinite et montmorillonite.

Phase B 1		Raies imputables à :	
Distance mesurée (en Angst.)	Intensité estimée	Montmorillonite	Kaolinite
14,4	6	001	
7,23	6	002	001
4,8	1	003	—
4,45	10	11.02	11.02
4,07	5	—	$\bar{1}11$
3,83	5	—	$02\bar{1}$
3,53	3	004	002

TABLEAU IX. — Résultats de l'étude aux rayons X de la phase B 1.

La proportion de kaolinite est plus grande que dans la phase C 1. Les raies sont, en effet, plus intenses.

PHASE A 1.

Alors que dans les phases B 1 et C 1 nous avons trouvé les minéraux kaolinite et montmorillonite mélangés simplement, ils se trouvent dans la phase A 1 à l'état de minéral mixte mis en évidence par une série de raies supplémentaires.

Nous avons porté sur le tableau X les distances mesurées pour la phase A 1 et les distances calculées pour la couche mixte imaginée ; enfin, nous avons indiqué les raies propres aux deux constituants et à la vanadinite.

Couche mixte		Phase A 1		Raies imputables à :		
Raies	Distance calculée (en Angst.)	Distance mesurée (en Angst.)	Intensité estimée	Montmorillonite	Kaolinite	Vanadinite
001	22,4	—	—	—	—	—
—	—	14,6	2	001	—	—
002	11,2	11,2	2	—	—	—
003	7,45	7,4 - 7,2	5	002	001	—
004	5,6	5,6	2	—	—	—
—	—	4,85	1	003	—	—
005	4,48	4,46	5	11.02	11.02	—
—	—	4,20 - 4,14	7	—	$11\bar{1}$	111
—	—	3,83	3	—	$02\bar{1}$	—
006	3,74	—	—	—	—	—
—	—	3,57	3	004	002	—
—	—	3,34	2	—	—	120
007	3,20	3,20	8	—	—	—
—	—	3,03	2	—	—	121
—	—	2,97	2	—	—	300 et 112

TABLEAU X. — Résultats de l'étude aux rayons X de la phase A 1.

On peut admettre un rapport des deux minéraux constituant la couche mixte voisin de 1 ; en effet, la distance d_{001} du minéral mixte, mise en évidence par ses différentes harmoniques, est égale à la somme des distances d_{001} des minéraux constituants.

INTERPRETATION DES RESULTATS.

L'argile de notre premier prélèvement, qui caractérise celle du filon puisqu'elle a été prise dans la partie centrale de la faille visible, est donc essentiellement formée de montmorillonite et de kaolinite, ces deux minéraux étant représentés à l'état isolé et également sous forme d'un complexe dit « mixed layer ».

La vanadinite a cristallisé au contact de l'argile et un traitement à la supercentrifugeuse ne peut en débarrasser complètement cette dernière. La phase A 1 est toujours mélangée à de la vanadinite et c'est de loin la phase la plus importante du filon (p. 83).

Nous supposons que la vanadinite se trouve à l'état de composé d'insertion dans l'argile, ce qui explique le fait que nous ne puissions pas en débarrasser celle-ci par supercentrifugation à grande vitesse, bien qu'elle soit à l'état de minéral élaboré ainsi que le montre le diagramme de la phase A 1.

Dans une note récente (L. Longchambon, J. M. Bloch et G. Durand, 1955), nous avons écrit que l'argile du filon ne gonflait pas en présence de glycérol. Nous traitions évidemment des phases B et A ; la phase C, formée d'argile très pure, permet la détermination indiscutable de la montmorillonite pure, mais elle ne représente qu'une partie infime de la portion argileuse du filon.

B/ *DEUXIEME PRELEVEMENT*

Nous n'avons pas cherché dans cette étude à revenir sur les conclusions obtenues pour le premier prélèvement, c'est pourquoi nous ne nous sommes pas occupés de la phase C 2. Notre but était de voir l'influence d'une forte concentration en matières humiques et en fer sur la structure du mélange argileux.

PHASE A 2.

Nous nous sommes donc occupés de la phase A 2 qui était étudiée en même temps au point de vue chimique (cf. p. 90).

La capacité d'échange des bases, mesurée en ions Pb^{2+} échangeables, étant à peu près nulle, nous avons pensé avoir affaire à un minéral autre que la montmorillonite et, vraisemblablement, à une chlorite ferrifère. Le fait que la capacité d'échange, déterminée par la méthode de R. Glaeser (1954), soit égale à 8 milli-équivalents avant traitement par l'eau oxygénée, et devienne égale à 45 m. éq. pour 100 grammes après traitement [ce qui donne après correction 71 m. éq. (cf. p. 92)], nous a fait revenir sur cette première hypothèse et nous a conduit à imaginer notre argile comme étant formée essentiellement d'une montmorillonite dont la capacité d'échange a été bloquée par la présence de matières humiques saturées de fer. Tout se passe donc comme si nous avions affaire à une pseudo-chlorite ferrifère. Le produit semble également contenir de la kaolinite. Sa capacité de gonflement dans l'eau est nulle ; il en est de même dans le glycérol.

Nous avons groupé sur le tableau XI les distances mesurées après ces divers traitements.

Traitement à l'eau		Traitement au glycérol		Traitement à H_2O_2		Séchage à 105° C	
Distance mesurée (en Angst.)	Intensité estimée	Distance mesurée (en Angst.)	Intensité estimée	Distance mesurée (en Angst.)	Intensité estimée	Distance mesurée (en Angst.)	Intensité estimée
14,2	3	—	—	—	—	—	—
—	—	11,4	4	Halo		Halo	
8,25	1	8,25	1	8,25	1	8,25	1
7,20 - 7,02	4	7,20 - 7,02	2	7,20 - 7,02	6	7,20 - 7,02	5
6,45 (?)	—	6,45	1	6,45	2	6,45	2
5,65	2	5,65	4	5,65	2	5,65	4
?	—	4,73	2	4,8	1	4,89	2
4,06 - 4,42	10	4,06 - 4,42	8	4,02 - 4,42	10	4,08 - 4,48	8
3,77	3	3,75	4	3,77	3,5	3,73	4
3,42	3	3,42	3	3,35 - 3,42	3,5	3,42	4
3,21 - 3,34	8	3,22 - 3,32	10	3,21 - 3,34	8	3,34 - 3,22	10
2,91	3	2,95	3	2,91	3	2,89 - 2,95	3

TABLEAU XI. — Résultats de l'étude aux rayons X de la phase A 2.
Certaines raies étant très larges, nous avons pointé les bords extrêmes, ce qui fournit deux chiffres pour une même raie ou groupe de raies.

On peut voir sur ce tableau que les diagrammes sont identiques quelque soit le traitement subi par la phase A 2. Ceci confirme notre hypothèse d'un minéral pseudo-chloritique.

Nous observons cependant la présence de nombreuses raies difficiles à interpréter. Leur présence nous a conduit à imaginer une structure en couches mixtes dont l'écartement d_{001} serait de l'ordre de 34 Å. En effet, s'il en était ainsi, nous aurions, pour la couche mixte imaginée, les raies indiquées dans la première colonne du tableau XII.

Nous avons, en outre, noté sur ce tableau les raies propres aux constituants de cette couche mixte en regard des raies mesurées pour la phase A 2 (valeurs moyennes du tableau XI).

Seules les deux raies à 3,22 - 3,34 Å et à 2,91 Å ne sont pas expliquées de cette façon ; elles proviennent probablement de composés d'insertion et pourraient s'expliquer par la présence de vanadinite et de sels de fer dans l'argile.

Couche mixte		Phase A 2	Raies imputables à :	
Raies	Distance calculée (en Angst.)	Distance calculée (en Angst.)	Pseudo-chlorite	Kaolinite
001	34	—	—	—
002	17	—	—	—
—	—	14,2	001	—
003	11,3	11,4	—	—
004	8,5	8,25	—	—
—	—	7,20 - 7,02	002	—
005	6,8	6,45	—	001
006	5,65	5,65	—	—
007	4,85	4,8	003	11.02 et $11\bar{1}$
008	4,25	4,06 - 4.48	11.02	$02\bar{1}$
009	3,78	3,77	—	—
0010	3,4	3,42	—	—
—	—	3,22 - 3,34	—	—
0011	3,09	—	—	—
—	—	2,91	—	—

TABLEAU XII. — Résultats de l'étude aux rayons X de la phase A 2 comparés aux caractérisques de ses constituants supposés.

PHASE B 2.

Nous donnons dans le tableau XIII les raies de la phase B 2. Comme la phase A 2, elle est formée d'un mélange de kaolinite et de pseudo-chlorite. Certaines raies nous conduisent, là encore, à imaginer une structure en couches mixtes.

Phase B 2 séchée à 105°		Raies attribuables à :	
Distance mesurée (en Angst.)	Intensité estimée	Pseudo-chlorite	Kaolinite
14,2	2	001	—
8,5 (?)	—	—	—
7,02 - 7,2	6	002	001
6,45	1	—	—
5,65	3	—	—
4.89	2	003	—
4,04 - 4,45	10	11.02	11.02 et $11\bar{1}$
3.75	3	—	—
3.51 - 3,4	3	004	002
3.19 - 3.34	3	—	—
2,94	3	—	—

TABLEAU XIII. — Résultats de l'étude aux rayons X de la phase B 2.

On voit sur ce tableau que les raies de la phase A 2 et de la phase B 2 sont identiques ; on expliquera donc de la même façon les raies excédentaires.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS.

Nous conclurons donc que l'argile, située dans la partie supérieure du filon, et qui constitue le deuxième prélèvement, est formée d'un mélange de kaolinite et de montmorillonite masquée sous la forme d'une pseudo-chlorite. Il suffit de la traiter par l'eau oxygénée pour faire réapparaître une capacité d'échange des bases voisine de celle de la montmorillonite.

C/ *PRODUITS DE DÉCOMPOSITION DES FELDSPATHS DES GRANULITES.*

L'étude thermique des produits d'altération des feldspaths ayant mis en évidence de la montmorillonite et de la kaolinite, nous avons cherché à confirmer ce résultat par les rayons X.

Couche mixte		Feldspath décomposé		Raies attribuables à :	
Raies	Distance calculée (en Angst.)	Distance mesurée (en Angst.)	Intensité estimée	Montmorillonite	Kaolinite
001	41	—	—	—	—
002	20,5	—	—	—	—
—	—	14,3	5	001	—
003	13,65	—	—	—	—
004	10,2	10,2	5	—	—
005	8,2	8,23	2	—	—
—	—	7,2	6	002	001
006	6,85	—	—	—	—
007	5,85	5,8	1	—	—
008	5,12	5,07	3	—	—
009	4,54	—	—	—	—
—	—	4.45 - 4,33	10	11.02	11.02 et $1\bar{1}0$
0010	4,1	4,20 - 4,06	5	—	$11\bar{1}$
—	—	3,8	3	—	$02\bar{1}$
—	—	3,56	5	004	002
0011	3,64	3,66	3	—	—
0012	3,41	—	—	—	—
—	—	3,3	7	—	111
0013	3,15	3,15	3	—	$11\bar{2}$

TABLEAU XIV. — Résultats de l'étude aux rayons X des produits de décomposition des feldspaths de la granulite.

Le diagramme des produits d'altération a été fait sur un échantillon ayant conservé la forme cristalline du feldspath et situé dans une portion de roche prélevée en dehors du filon. Nous avons ainsi cherché à éliminer l'influence de l'argile du filon qui pourrait imprégner la roche directement adjacente. C'est d'ailleurs sur un échantillon semblable qu'ont été faites les études thermiques.

Le tableau XIV donne les raies du diagramme obtenu ; on reconnaît la présence de montmorillonite et de kaolinite.

La présence de raies supplémentaires nous a conduit, là encore, à imaginer une structure en couches mixtes d'épaisseur égale à 41 Å. Nous avons rendu compte de ce

fait dans la première colonne du tableau XIV où figurent les valeurs calculées des raies de ce minéral mixte.

Il ressort de ce tableau que nous avons bien affaire à un mélange de montmorillonite et de kaolinite ; la quantité de montmorillonite dans le mélange est suffisante pour que la raie à 14,3 Å soit intense.

D/ *COMPARAISON AVEC LA VANADINITE DU DJEBEL MAHSEUR.*

Nous avons vu que les diagrammes de la phase A 1 mettent en évidence la présence de vanadinite en inclusion ; de même, les diagrammes de la vanadinite d'Hérival montrent la présence d'un minéral argileux intimement lié à celle-ci.

Nous avons cherché à déterminer si c'était le fait du filon d'Hérival. L'étude du diagramme de la vanadinite du djebel Mahseur (Maroc) prouve, au contraire, que le même phénomène se retrouve là aussi. Un diagramme, effectué sur un fragment d'argile trouvée en inclusion dans un cristal de vanadinite du djebel Mahseur, met en évidence la liaison intime vanadinite - argile, comme dans le cas de la vanadinite d'Hérival.

Vanadinite d'Hérival		Vanadinite du dj. Mahseur		Inclusions argileuses dans la vanadinite du dj. Mahseur	
Distance mesurée (en Angst.)	Intensité estimée	Distance mesurée (en Angst.)	Intensité estimée	Distance mesurée (en Angst.)	Intensité estimée
12,6 - 10,0	10	12,6 - 10,0	10	12,6 - 10,0	7
8,2 - 6,3	4	8,2 - 6,3	3	8,2 - 6,1	6
5,33 - 4,97	2	5,33 - 4,90	2	5,3 - ?	2
4,48	?	4,48	1	4,5	1
4,20	6	4,20	5	4,2 - 4,1	2
4,06	6	4,06	5	—	—
3,64	3	3,66	1	3,75	4
3,36 - 3,25	4	3,37	4	3,36	1
3,07	1	3,03	1	?	—
2,99	10	2,97	10	3,00 - 2,93	10

TABLEAU XV. — Résultats de l'étude aux rayons X des vanadinites d'Hérival (Vosges) et du djebel Mahseur (Maroc)

Nous avons souvent affaire à des raies très larges dues à la superposition de plusieurs raies. Nous n'avons pu obtenir de clichés où ces raies soient nettement séparées. Les deux nombres indiquent. pour chaque groupe de raies, les valeurs utiles.

Nous avons réuni, sur le tableau XV, les diagrammes obtenus avec la vanadinite d'Hérival, la vanadinite du djebel Mahseur, et avec l'argile présente sous forme d'inclusions dans cette dernière.

Ce tableau met en évidence la présence d'argile au sein des deux échantillons de vanadinite. Le fait que nous ayons des bandes plutôt que des raies définies semble indiquer que le minéral mixte résultant de la cristallisation de la vanadinite en présence de l'argile n'a pas une structure parfaite.

Nous avons affaire, à notre avis, à une répartition statistique de structures en couches mixtes entre l'argile et la vanadinite qui a cristallisé sur elle.

Le fait de trouver un écartement vers 12,6 Å nous semble indiquer que nous avons affaire à une montmorillonite ayant fixé des molécules minérales. J. M. Bloch a en effet montré dans sa thèse (1950) que, lorsque la montmorillonite fixe une molécule, telle que le chlorure d'argent, elle ne gonfle plus et son diagramme de rayons X met en évidence une distance $d_{001} = 12,6$ Å constante quelle que soit l'hydratation. Ce résultat a d'ailleurs été étendu à d'autres molécules comme $[Cu(OH)_2 (NH_4)_2]$ (J. M. Bloch et J. Charbonnelle, 1955).

E/ *CONCLUSIONS GENERALES DES ETUDES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES.*

Nous avons mis en évidence la présence de montmorillonite et de kaolinite dans l'argile du gisement. Dans la partie supérieure du filon, la montmorillonite est masquée sous forme d'une pseudo-chlorite qui ne gonfle plus en présence d'eau ou de glycérol.

Ces résultats confirment donc ceux fournis par les études thermiques. En outre, la présence de vanadinite sous forme d'insertions dans l'argile confirme les résultats des analyses chimiques qui avaient montré la présence de sels de plomb complexés dans l'argile. Ceux-ci ne pouvaient être mis en évidence que par un traitement nitrique ou grâce à la destruction totale du complexe argileux.

Enfin, nous avons montré la présence d'argile dans la vanadinite d'Hérival. Il est intéressant de souligner, une fois de plus, que l'échantillon du djebel Mahseur en contient également.

6. — CONCLUSIONS

Dans ce chapitre réservé à l'étude du filon d'Hérival, nous avons mis en évidence quatre faits importants :

a) L'argile du filon est essentiellement constituée de montmorillonite mélangée à de la kaolinite ;

b) La couche supérieure argileuse, qui est en contact avec la couche humique, est saturée d'acides humiques. La quantité d'anions présents dans l'argile a alors fortement augmentée ;

c) La vanadinite se trouve toujours intimement mêlée à l'argile et on ne peut obtenir qu'une fraction infime d'argile pratiquement débarrassée de vanadinite ;

d) Nous avons trouvé du chlorure de plomb soluble dans l'eau bouillante mêlé à la vanadinite. Ce minéral peut donc se former dans les conditions du gisement.

Ces constatations nous ont conduit aux conclusions suivantes :

Les ions Pb^{2+}, mis en évidence grâce à la destruction totale de l'argile, sont absorbés par la montmorillonite et la vanadinite se forme alors au sein de l'argile.

L'introduction des anions vanadiques, phosphoriques et arséniques dans l'argile est grandement facilitée par la présence d'acides humiques. Ceux-ci sont, en effet, des échangeurs d'anions naturels : ils fixent ces anions, puis sont eux-mêmes absorbés par la montmorillonite.

Enfin, nous devons considérer le chlorure de plomb comme le minéral de transition nécessaire à la formation de la vanadinite.

DEUXIÈME PARTIE

SYNTHÈSE DE LA VANADINITE DANS LES CONDITIONS DU GITE D'HÉRIVAL.

I. - GÉNÉRALITES

Dans ce chapitre, nous rappellerons les synthèses de vanadinite anciennement réalisées par des procédés purement chimiques. Nous discuterons ensuite l'hypothèse proposée par M. Solignac, à la suite de l'étude du gîte de Djebba (Tunisie), pour la genèse de la vanadite et nous proposerons enfin une nouvelle hypothèse basée sur le gisement d'Hérival.

1. — SYNTHESES ANCIENNEMENT REALISEES

La synthèse de la vanadinite n'a été réalisée qu'à haute température. Ditte (1883) et Hautefeuille (1873) l'ont obtenue par fusion des constituants.

Weinschenk (1890) l'a réussie ensuite, en tube scellé, en procédant de la façon suivante :

Un mélange de chlorure de plomb et de vanadate d'ammonium, en présence d'un excès de chlorure d'ammonium, est chauffé en phase aqueuse dans une ampoule de verre à parois minces. La réaction de formation de la vanadinite a lieu entre 150 et 180° C.

Ce procédé de synthèse, en tant que méthode d'obtention d'un produit synthétique, est excellent, mais les conditions naturelles sont, à notre avis, loin d'être celles employées par Weinschenk.

2. — HYPOTHESES SUR LA GENESE DE LA VANADINITE

A/ HYPOTHESE DE M. SOLIGNAC

Dans une communication au Congrès International de Géologie Appliquée de 1935, M. Solignac écrivait, à propos des gîtes vanadifères de Djebba (Tunisie) :

« La formation de chlorovanadate de plomb tient vraisemblablement aux circonstances suivantes réalisées en plusieurs phases :

Première phase. — Les ions trivalents $(VO_4)^{3-}$, mis en liberté au cours du processus de métasomatose s'exerçant au niveau de la couche phosphatée, possèdent, comme, d'une manière générale, tous les ions complexes de valence élevée, un grand pouvoir coagulant et une grande adsorbabilité.

Après avoir favorisé, dans une certaine mesure, la coagulation du gel ferro-zinceux, ils sont adsorbés par lui.

Deuxième phase. — Cette deuxième phase a pour point de départ la métasomatose de la galène du dépôt original de B. P. G. ..... Dans cette solution (résultant de la destruction des dérivés de la galène), le plomb devait se trouver à l'état de chlorure.....

Troisième phase. — Le chlorure de plomb réagissant sur les ions $(VO_4)^{3-}$, adsorbés par le gel ferro-zinceux, donne naissance à la vanadinite : $PbClPb_4(VO_4)^3$ métacolloïdale..... »

L'hypothèse de M. Solignac ne nous semble pas totalement satisfaisante.

Si la vanadinite s'était formée par action du chlorure de plomb sur les ions $(VO_4)^{3-}$ adsorbés par le gel ferro-zinceux, elle se serait formée au sein de ce gel et nous aurions des minéraux du type descloizite : $(VO_4)_2(Pb, Zn)_3(Pb, Zn)(OH)_2$. Or l'auteur dit que ces minéraux se trouvent très rarement dans le gîte de Djebba.

Il ajoute plus loin, à propos des anomalies des dosages chimiques :

« Cette anomalie provient du fait qu'à la vanadinite est associée une quantité importante d' « ocre de vanadium » (V_2O_5 ?), sorte de terre jaunâtre, pulvérulante, dont le caractère le plus constant est de se dissoudre dans l'acide nitrique en donnant une solution verte ».

Il s'agit, à notre avis, d'argile riche en vanadium qui cède à l'acide nitrique une grande partie des ions adsorbés ou mélangés.

B/ *NOUVELLE HYPOTHESE BASEE SUR L'ETUDE DU GITE D'HERIVAL*

Dans la conclusion de la première partie de ce travail (p. 103), nous avons insisté sur quatre faits qui sont, à notre avis, très importants pour expliquer la genèse de la vanadinite : la présence de montmorillonite, l'insertion de vanadate dans la montmorillonite, la présence de chlorure de plomb et enfin la quantité importante d'acides humiques adsorbés par la couche supérieure du filon et la richesse concommitante de cette couche en anions.

Nous avons pensé que l'argile jouait un rôle primordial dans la genèse de la vanadinite.

Il est universellement admis que la vanadinite est un minéral secondaire formé dans les zones d'altération des gîtes de plomb. Si le plomb restait sous la forme d'un minéral secondaire, sulfate ou carbonate par exemple, la fixation de l'ion Cl^- et des ions $(VO_4)^{3-}$ serait difficile à envisager, alors que si le plomb reste à l'état ionique la réaction doit pouvoir se faire plus facilement.

Dans des travaux récents, Rojkova et Chtcherbak (1956) ont étudié la fixation des ions Pb^{2+} par divers matériaux. Ils ont montré que le plomb peut être fixé, non seulement sur la montmorillonite et la kaolinite, mais également sur des lignites, des oxydes de fer hydratés, des minerais de fer, et sur la dolomie. Ils sont arrivés à la conclusion que ce sont le lignite brun et la dolomie qui ont le pouvoir adsorbant le plus élevé. La galène elle-même pourrait, d'après ces auteurs, être parfois un minéral de plomb secondaire.

La montmorillonite joue donc un grand rôle, en adsorbant les ions Pb^{2+} provenant de la décomposition de la galène. Le plomb garde la possibilité de réagir puisqu'il est, à tout moment, échangeable ; d'autre part, rien n'empêche la formation de sels de plomb au sein de l'argile, à condition que les anions puissent arriver au contact des ions Pb^{2+} fixés entre les feuillets argileux.

Or, si la montmorillonite, échangeur cathionique électronégatif, fixe facilement les cathions, elle repousse, en général, les anions de la phase dispersive, d'après l'hypothèse de « l'adsorption négative » de R. K. Schofield (1947). Certains anions peuvent cependant se fixer entre les feuillets, lorsqu'un complexe minéral a tendance à se former : $[ClAg(NH_4)]$, $[Cu\ (OH)_2\ (NH_4)_2]$. De plus, R. Wey (1955) a montré que les anions phosphoriques ne pouvaient être retenus par adsorption entre les feuillets et se fixaient simplement à l'extérieur de ceux-ci, sur les ions Al^{3+} provenant des cassures des cristallites argileuses, à raison de 18 milli-équivalents pour 100 grammes au maximum. Au contraire, de nombreuses molécules organiques se fixent rapidement, à la fois par échange ionique et par « adsorption » (Haxaire, 1955). C'est le cas des colloïdes humiques.

Les ions vanadiques sont homologues des ions phosphoriques et peuvent facilement les remplacer isomorphiquement au sein de minéraux tels que l'apatite, la pyromorphite. Nous admettrons donc, *sans autre vérification,* que ce qui a été démontré par R. Wey (1955) pour les ions phosphoriques est valable pour les ions vanadiques. Il nous a donc fallu trouver un véhicule qui permette aux ions $(VO_4)^{3-}$ d'accéder aux espaces interlamellaires de la montmorillonite.

Le fait de trouver dans l'argile du filon des acides humiques fixés sur la montmorillonite nous a donné l'idée de nous servir de ces derniers comme véhicules des anions $(VO_4)^{3-}$. Ils peuvent, en effet, être considérés comme des échangeurs d'anions naturels et le fait de leur facile fixation sur la montmorillonite résoud le problème de l'introduction des ions $(VO_4)^{3-}$ entre les feuillets.

Il fallait encore la présence d'ions Cl^- ; nous avons été guidés par le travail de J. M. Bloch (1950) sur la fixation du chlorure d'argent par la montmorillonite, et nous avons cherché à préparer une « montmorillonite - chlorure de plomb ». L'idée de partir d'un tel complexe nous a été fournie par la présence du chlorure de plomb libre dans la vanadinite d'Hérival (cf. p. 89).

Ce sel n'apparaît cependant qu'à l'état de traces dans le traitement de l'argile du filon par l'eau bouillante ; ceci s'explique si l'on considère qu'il forme avec l'argile un complexe où ses propriétés sont masquées. C'est ce que J. M. Bloch (1950) a démontré pour le chlorure d'argent fixé par la montmorillonite.

Notre hypothèse de genèse est donc la suivante. Les ions Pb^{2+} provenant de la décomposition de la galène sont fixés par la montmorillonite, puis il se forme au sein de celle-ci du chlorure de plomb par action d'ions Cl^- contenus dans l'eau de lessivage du filon. Le complexe argileux ainsi formé est ensuite perfusé par des eaux chargées de colloïdes humiques ayant fixé des ions $(VO_4)^{3-}$.

La « montmorillonite - chlorure de plomb » fixe alors les acides humiques et, par la même occasion, les ions vanadiques. Ces derniers réagissent sur le chlorure de plomb pour donner naissance à la vanadinite.

II. - SYNTHÈSE DE LA VANADINITE.

1. — MODE OPERATOIRE

Notre travail de synthèse comprendra quatre parties, ainsi que le laisse prévoir notre hypothèse de formation de la vanadinite :

a) préparation d'une montmorillonite - Pb^{2+} ;

b) préparation d'une « montmorillonite - chlorure de plomb » ;

c) préparation d'une solution colloïdale d'acides humiques saturés par les ions $(VO_4)^{3-}$;

d) réunion des préparations b et c et obtention de la vanadinite de synthèse cristallisée.

A/ *PREPARATION D'UNE « MONTMORILLONITE - PLOMB »*

Nous sommes partis de 10 grammes de montmorillonite sodique séchée à 105° C, broyée et passée au tamis n° 200. Après gonflement dans 150 ml d'eau distillée, elle est agitée, pendant une heure environ, avec une solution à 5 % de $(NO_3)_2Pb$, puis centrifugée à 6 000 tours-minute. Cet ensemble d'opérations a été renouvelé quatre fois de suite en employant chaque fois une nouvelle solution de $(NO_3)_2Pb$. Les ions Na^+ sont de cette façon déplacés par les ions Pb^{2+} et la montmorillonite est saturée par les ions Pb^{2+}.

Cette dernière est lavée jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus de plomb. Il nous a fallu pour ce faire quatorze lavages successifs.

Caractères du produit obtenu.

Nous avons déterminé la quantité d'ions Pb^{2+} échangeables fixés sur la montmorillonite préparée ci-dessus. Nous avons employé la méthode directe (cf. p. 87). Nous avons toujours obtenu des chiffres voisins de 85 milli-équivalents de Pb^{2+} pour 100 grammes d'argile séchée à 105°C ; le chiffre le plus aberrant a été de 87 milli-équivalents de Pb^{2+} pour 100 grammes. Nous admettrons donc la valeur moyenne de 85 milli-équivalents de Pb^{2+} pour 100 grammes d'argile séchée à 105° C. Ce résultat est légèrement inférieur à celui que J. M. Bloch (1950) avait obtenu dans le cas de la montmorillonite argentique (94 milli-équivalents d'ions Ag^+ pour 100 grammes d'argile séchée à 105° C). Nous pouvons cependant le considérer comme satisfaisant.

Nous avons ensuite fait le diagramme de rayons X de la montmorillonite saturée par le plomb, séchée à l'étuve à 105° C, et celui du même produit traité par le glycérol, afin de vérifier que la fixation des ions Pb^{2+} ne change pas sa capacité de gonflement. Nous avons obtenu les résultats suivants groupés sur le tableau XVI.

Echantillon séché à 105° C			Echantillon saturé de glycérol		
Raies	Distance mesurée (en Angst.)	Intensité estimée	Raies	Distance mesurée (en Angst.)	Intensité estimée
11.02	13,86	10	001	18,0	10
—	—	—	002	9,0	6
001	4,48	6	11.02	4,48	6

TABLEAU XVI. — Résultats de l'étude aux rayons X de la montmorillonite - plomb.

Nous voyons donc que la fixation du plomb ne change pas les caractères de la montmorillonite. Les diagrammes thermiques donnés en référence dans la Première partie (fig. 8 et 9) montrent bien que cette dernière possède une forte capacité d'hydratation à basse température.

Celà confirme les résultats de l'étude aux rayons X donnés ci-dessus.

B/ *PREPARATION D'UNE « MONTMORILLONITE - CHLORURE DE PLOMB »*

Les ions Pb^{2+} et Ag^{+} ayant des rayons ioniques voisins (1,21 Å pour le plomb et 1,26 Å pour l'argent ; (L. Pauling, 1927), il nous a semblé possible de reprendre la méthode décrite par J. M. Bloch (1950) pour la préparation de la « montmorillonite - chlorure d'argent ».

J. M. Bloch a utilisé comme source d'ions Cl^{-} le chlorure d'ammonium. Nous lui avons préféré le chlorure de sodium pour nous rapprocher des conditions naturelles. Ceci ne change rien à la façon de procéder.

La « montmorillonite - plomb » est traitée par une solution aqueuse de ClNa à 10 % dans les conditions décrites précédemment (cf. p. 108). On obtient ainsi un complexe argileux dont les propriétés sont différentes de celles de la « montmorillonite - plomb ».

CARACTÈRES DE LA « MONTMORILLONITE - CHLORURE DE PLOMB ».

J. M. Bloch avait, dans sa thèse (1950), cherché à obtenir la « montmorillonite - chlorure de plomb » et il vérifiait la formation du complexe par l'essai de solubilité du chlorure de plomb dans l'eau bouillante. Il n'a pas réussi à l'époque à former ce complexe. Les conditions expérimentales étaient différentes des nôtres ; en effet, nous partons d'une montmorillonite pratiquement saturée d'ions Pb^{2+} alors que celle de J. M. Bloch, préparée à partir de montmorillonite - H, était beaucoup moins riche : 16 milli-équivalents d'ions Pb^{2+} pour 100 grammes d'argile séchée à 105° C.

L'analyse chimique montre, en effet, que si nous ne retrouvons pas de chlorure de plomb soluble dans l'eau bouillante ; l'argile contient 33 milli-équivalents de Pb^{2+} et 10 milli-équivalents de Cl^{-} pour 100 grammes. Il y a bien eu fixation d'ions Cl^{-}, mais en même temps perte d'ions Pb^{2+}. Cette perte provient probablement d'un échange partiel entre les ions Na^{+} de la solution de ClNa et les ions Pb^{2+}.

C'est, à notre avis, à cause de cette perte d'ions Pb^{2+} et de la faible quantité d'ions Pb^{2+} absorbés que J. M. Bloch n'a pas réussi la formation de « montmorillonite - chlorure de plomb ».

Les diagrammes de ce complexe, séché à 105° C et immergé dans l'eau, montrent que la fixation du chlorure de plomb empêche l'hydratation puisque le produit ne gonfle plus en présence d'eau. Nous retrouvons là un résultat semblable à celui obtenu par J. M. Bloch dans le cas de la « montmorillonite - chlorure d'argent » et par le même auteur et J. Charbonnelle (1955) avec la « montmorillonite - $Cu(OH)_2(NH_4)_2$ ».

Nous avons groupé dans le tableau XVII les résultats de l'étude aux rayons X de la « montmorillonite - chlorure de plomb ».

Echantillon séché à 105° C			Echantillon immergé dans l'eau		
Raies	Distance mesurée (en Angst.)	Intensité estimée	Raies	Distance mesurée (en Angst.)	Intensité estimée
001	12.60	10	001	12.60	10
11.02	4.53	10	11.02	4.53	10
003	4.13	—	—	—	—

TABLEAU XVII. — Résultats de l'étude aux rayons X de la « montmorillonite - chlorure de plomb »

Nous nous sommes contentés de ces raies qui caractérisent suffisamment le complexe.

Nous avons donc réussi à préparer un complexe où le chlorure de plomb s'est formé à l'intérieur des feuillets de la montmorillonite. Le chlorure de plomb n'est plus soluble dans l'eau bouillante et la montmorillonite ne présente plus sa capacité d'hydratation. Le diagramme de rayons X du produit obtenu fait apparaître une raie à 12,6 Å quel que soit le degré d'hydratation.

C/ *PREPARATION D'UNE SOLUTION COLLOIDALE D'ACIDES HUMIQUES SATURES D'IONS* $(VO_4)^{3-}$

Dans le but de nous éloigner le moins possible des conditions du gîte d'Hérival, nous sommes allés prélever un peu de terre végétale dans la couche humique située directement au-dessus du filon. C'est toujours cette dernière que nous emploierons.

Cent grammes de terre sont mis en suspension dans l'eau pendant quelques jours. Après filtration, nous ajoutons dans le liquide un peu de métavanadate d'ammonium. Après dissolution de ce dernier, la solution devient jaune par passage du vanadate de l'état *méta* à l'état *ortho*. La solution est stable. Si cependant elle est mise au contact de la galène, elle passe rapidement au vert par réduction du vanadium. La galène serait donc attaquée par notre suspension de colloïdes humiques saturés d'ions $(VO_4)^{3-}$. Nous n'avons pu prouver ce fait par des mesures et nous ne le citons qu'à titre d'indication.

D/ *REUNION DES PREPARATIONS B ET C ET OBTENTION DE LA VANADINITE CRISTALLISEE*

Quelques grammes de « montmorillonite - chlorure de plomb » sont mis en suspension dans la phase humique préparée comme nous venons de le voir. Après agitation, le mélange est laissé au repos. La cristallisation de la vanadinite se fait lentement et nous observons une fine poussière jaune orangé qui se dépose lentement au fond du flacon. Au bout de six semaines, les grains grossissent par accolement de plusieurs cristaux.

Pour compenser l'appauvrissement de la montmorillonite en ions Pb^{2+} et Cl^{-}, nous ajoutons de temps en temps quelques ml de solution de chlorure de plomb.

2. — DETERMINATION DU MINERAL SYNTHETIQUE

Nous avons arrêté la précipitation au bout de six semaines pour vérifier que nous étions bien en présence de vanadinite.

Le produit obtenu est recueilli par décantation et privé d'argile par de nombreux lavages. La forte densité du minéral synthétique favorise toutes ces opérations.

Nous avons de cette façon récupéré environ 0,200 gramme de produit sec, en étant parti de 5 grammes de « montmorillonite - plomb ».

Le minéral lavé et séché a été examiné aux rayons X, au microscope, et enfin par microchimie.

A. ETUDE AUX RAYONS X

Nous avons caractérisé le minéral de synthèse par les rayons X de deux façons :

1° Nous nous sommes d'abord préoccupé des premières raies de grand écartement de façon à voir si nous avons le même complexe « argile - vanadinite » que le complexe naturel.

On retrouve, comme dans le cas de la vanadinite d'Hérival ou du djebel Mahseur, une série de raies très larges indépendantes de celles propres à la vanadinite. Il y a identité complète des diagrammes de la vanadinite de synthèse et de celle du djebel Mahseur prise comme référence. Nous avions déjà vu (cf. p. 102) que cette dernière donnait d'ailleurs le même diagramme que celle d'Hérival.

Vanadinite de synthèse		Vanadinite du djebel Mahseur	
Distance mesurée (en Angst.)	Intensité estimée	Distance mesurée (en Angst.)	Intensité estimée
12.6 - 9,6	7	12,6 - 10,0	7
7,8 - 6,43	3	8,2 - 6,1	3
5,4 - 4,9	2	4,48	1
4,23	3	4,20	5
4,06	4	4,06	5
3,66	2	3,66	1
3,35 - 3,20	4	3,37	4
—	—	3,03	1
2,99 - 2,90	10	2,97	10
2.83	2	non mesurée	

TABLEAU XVIII. — Résultats de l'étude aux rayons X de la vanadinite de synthèse comparés aux caractéristiques de la vanadinite du djebel Mahseur (Maroc).

Nous avons groupé sur le tableau XVIII les raies du minéral de synthèse en parallèle avec celles de la vanadinite du djebel Mahseur.

Les deux diagrammes sont identiques, ce qui, par contre-coup, nous prouve que l'argile en inclusion dans la vanadinite du djebel Mahseur est vraiment de la montmorillonite saturée de minéraux de plomb.

2° Nous avons voulu ensuite vérifier que le diagramme complet de la vanadinite de synthèse est identique à celui de la vanadinite naturelle et nous avons fait un diagramme Debye - Scherrer normal.

Nous avons là encore utilisé la vanadinite du djebel Mahseur, produit remarquablement cristallisé, comme élément de référence. Les diagrammes obtenus sont identiques et superposables par transparence. Un tableau de chiffres serait fastidieux et nous avons préféré donner la reproduction des clichés sur la planche I, figures 2 et 3.

B/ *ETUDE OPTIQUE*

Nous avons étudié au microscope par transmission des grains de vanadinite de synthèse collés sur une lamelle. Ils se présentent sous forme d'amas de petits cristaux accolés en sphérolithes. Nous n'avons pu voir la forme propre de ces cristaux trop petits. Cependant nous avons fait les remarques suivantes :

— Les cristaux présentent, lorsqu'ils sont examinés entre nicols croisés, quatre extinctions par tour et sont donc anisotropes ;

— La biréfringence est élevée ;

— La réfringence est forte et les cristaux apparaissent très en relief sur le beaume ;

— Enfin, nous avons pu voir sur une lamelle fine le pléochroïsme du minéral qui passe du jaune à l'orangé. En général, nos cristaux étaient trop épais pour donner ce phénomène. Ils apparaissent jaune orangé au microscope.

C/ *ETUDE MICROCHIMIQUE*

Comme nous avions très peu de produit, nous avons appliqué la méthode de Steimetz (1937) d'étude microchimique qualitative.

Nous avons prélevé quelques grains de vanadinite synthétique et nous avons vérifié au microscope qu'il n'y avait pas d'impuretés avec eux. Ils sont dissous dans l'acide nitrique dilué. Sur cette solution nous avons pu caractériser le plomb, le chlore et le vanadium.

Cet essai qualitatif lève les doutes quant à la formation de chlorovanadate de plomb; il ne garantit évidemment pas, à lui seul, que nous avons affaire à la vanadinite.

D/ *CONCLUSION*

La microchimie nous indique que nous avons fait un chlorovanadate de plomb. Les rayons X nous permettent d'identifier ce composé comme étant la vanadinite. Le microscope confirme ce fait car notre minéral a les propriétés optiques de la vanadinite naturelle.

Nous avons donc bien réalisé la synthèse de la vanadinite.

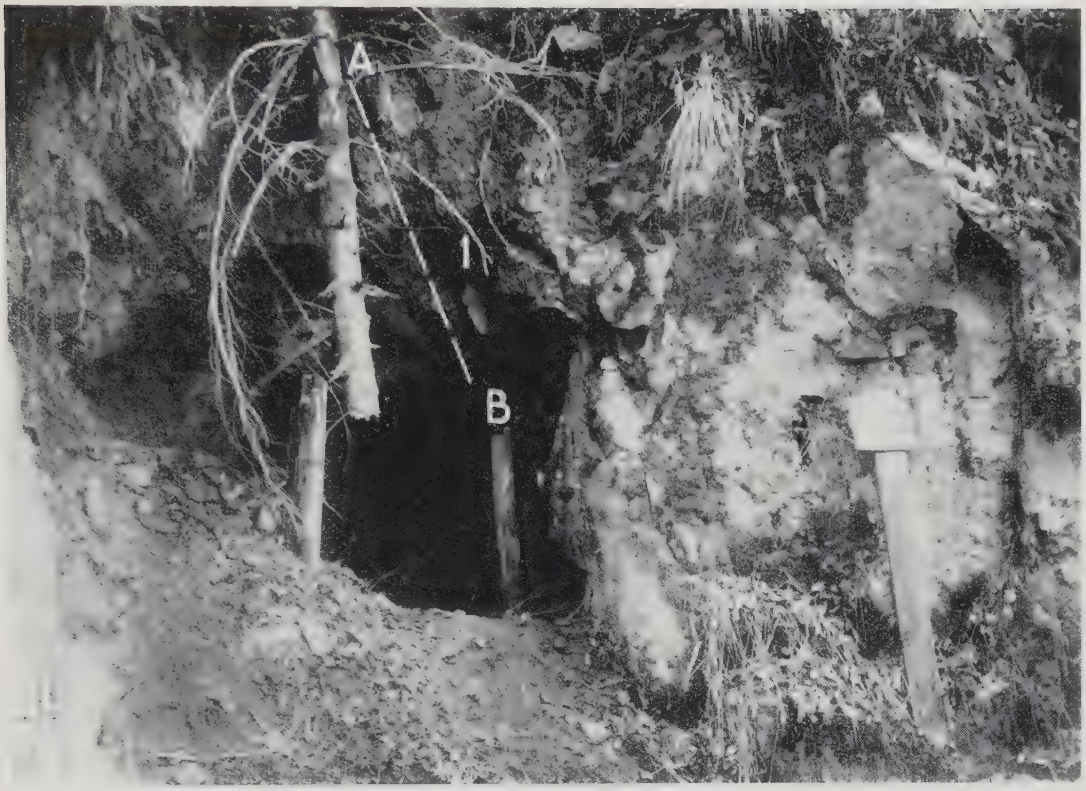

Fig. 1. — Etat actuel de l'entrée de la galerie de recherche.
L'emplacement de la fissure est indiquée par la ligne AB.
En 1 et en B, lieux du premier et du second prélèvement.

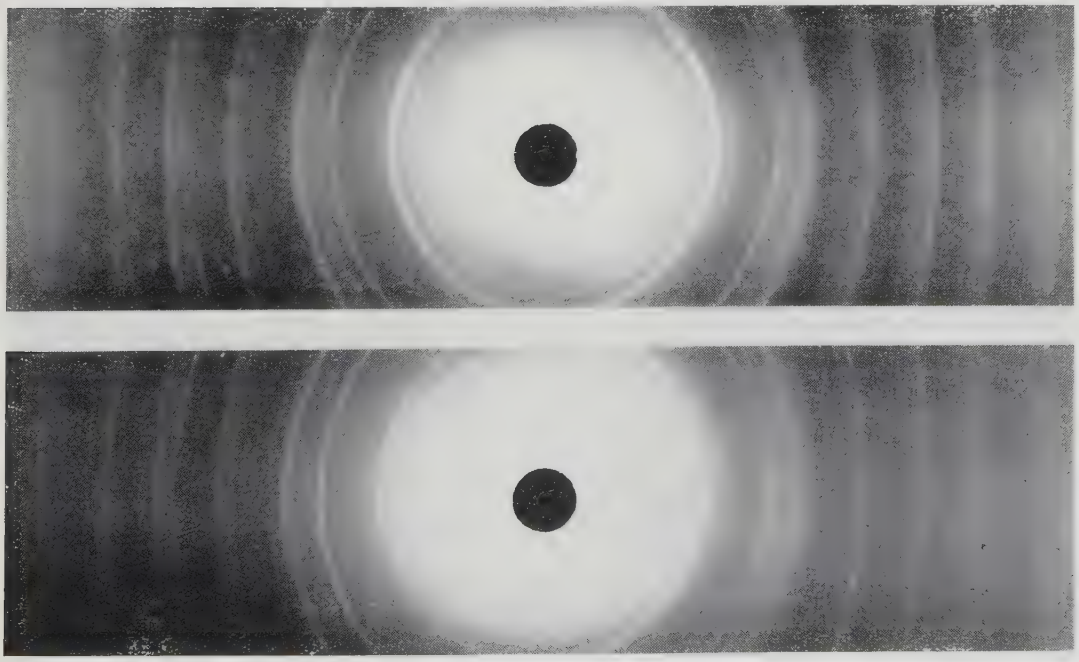

Fig. 2. — Diagrammes de rayons X Debye-Scherrer de la vanadinite du djebel Mahseur (Maroc) (en haut) et de la vanadinite synthétique (en bas).

TROISIÈME PARTIE

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Dans la *Première partie* de ce travail, nous avons étudié le filon de vanadinite d'Hérival (Vosges).

Nous avons tout d'abord montré que l'argile de remplissage du filon était en grande partie constituée d'un mélange de kaolinite et de montmorillonite où la montmorillonite pouvait être masquée à l'état de pseudo-chlorite par fixation d'une grande quantité d'acides humiques saturés de fer entre ses feuillets. Cette fixation s'accompagne alors d'une augmentation notable de la quantité d'anions vanadiques et phosphoriques contenus dans l'argile.

La présence d'un ancien filon de galène a permis à l'argile de fixer les ions Plomb provenant de la décomposition de ce minéral primaire ; la montmorillonite a en outre fixé des ions Chlore et il s'est formé ainsi entre ses feuillets du chlorure de plomb. L'hypothèse de la présence de chlorure de plomb a été vérifiée par la mise en évidence de chlorure de plomb libre, soluble dans l'eau bouillante, dans la vanadinite d'Hérival.

La vanadinite se serait formée ensuite au contact de l'argile car cette dernière en contient toujours et nous n'avons pu l'en débarrasser complètement. Inversement la vanadinite contient une certaine quantité d'argile en inclusion.

Dans la *Deuxième partie,* nous avons formulé une hypothèse de genèse de la vanadinite basée sur les observations précédentes, et sur la mise en évidence par nous d'argile dans l'échantillon (n° 123.289) de vanadinite du djebel Mahseur (Maroc).

Nous avons critiqué en même temps l'hypothèse de M. Solignac, qui ne tient pas compte de la présence de « terre » dans la vanadinite de Djebba (Tunisie) qu'il a étudiée.

A notre avis, la vanadinite se serait formée de la façon suivante :

La décomposition de la galène a fourni les ions Plomb et l'altération des roches voisines les ions Chlore. Ceux-ci se sont fixés sur la montmorillonite du filon formant avec cette dernière un complexe.

Le lessivage du filon par des eaux contenant des anions vanadiques et phosphoriques provenant de l'attaque des apatites des conglomérats de la couche supérieure, et ayant circulé à travers la couche de matières humiques, permet l'introduction entre les feuillets de la montmorillonite d'acides humiques saturés par les anions vanadiques et phosphoriques.

La réunion, au sein de l'argile, des ions Plomb, Chlore et vanadiques, permet alors une synthèse de la vanadinite. La montmorillonite jouerait donc un rôle purement

catalytique. Cependant, le fait de l'élaboration de la vanadinite entre les feuillets de la montmorillonite entraîne une liaison intime argile - vanadinite ; c'est ce qui explique que nous retrouvions toujours ces deux minéraux mélangés.

Nous avons donc fait la synthèse de la vanadinite en nous appuyant sur les hypothèses ci-dessus.

Nous sommes partis de montmorillonite sodique que nous avons transformée en montmorillonite plombifère par échange des bases. Ensuite, nous avons fixé sur cette dernière les ions chlore en la traitant par ClNa. Enfin, nous l'avons mis au contact d'une suspension d'acides humiques saturés en ions vanadiques. Pour nous rapprocher le plus possible des conditions du gîte, nous avons prélevé de la terre végétale dans la partie directement au-dessus du filon.

Nous obtenons dans ces conditions une cristallisation lente de la vanadinite au contact de l'argile.

Nous avons déterminé la nature du minéral de synthèse obtenu en l'étudiant aux rayons X, au microscope et enfin par microchimie qualitative, car la quantité obtenue ne nous permettait pas une analyse chimique complète.

Nous pensons que notre hypothèse de genèse peut s'appliquer à d'autres minéraux secondaires des zones d'oxydation des gîtes métalliques.

BIBLIOGRAPHIE

ALMASSY (G.), 1955. — Microdétermination colorimétrique de V^{5+} par une réaction activée. *Acta chim. Ac. Sci. Hungar.*, Budapest, t. 6, n° 3-4, pp. 339-344.

BLOCH (J.-M.), 1950. — Sur quelques propriétés chimiques et physiques de la montmorillonite. *Thèse Sci. Phys.*, Nancy.

BLOCH (J.-M.) et CHARBONNELLE (J.), 1955. — Obtention et étude de la montmorillonite cuivrique. *Bull. Soc. chim. France*, Paris, pp. 511-513.

BRINDLEY (G. W.), 1948. — Structural relationship in the kaolin group of the minerals. *Intern. geol. Congress.*, London.

BRINDLEY (G. W.), 1951. — X Ray identification and cristal structure of the clay minerals. *The Mineralogical Soc.*, (Clay minerals group). London.

CAILLÈRE (S.), OBERLIN (A.) et HÉNIN (S.), 1954. — Etude au microscope électronique de quelques silicates phylliteux obtenus par synthèse à basse température. *Clay Mins. Bull.*, London, vol. 2, n° 12, pp. 146-156.

CAILLÈRE (S.), HÉNIN (S.) et ESQUEVIN (J.), 1954. — Transformation expérimentale de chlorite en montmorillonite. *Clay Mins. Bull.*, London, vol. 2, n° 12, pp. 166-170.

CHARLOT (G.) et BÉZIER (D.), 1955. — Analyse quantitative minérale. Troisième édition, Paris, Masson et Cie, édit.

CORDEBARD (H.), 1941. — L'oxydation chimique en analyse quantitative. *Thèse Pharmacie*, Nancy.

DITTE, 1883. — Production par voie sèche de vanadates cristallisés. *C.R. Ac. Sci.*, Paris, t. 96, p. 1048.

DUVAL (C.), 1954. — Traité de microanalyse minérale. Paris, t. 2, p. 147.

EDELMAN (C. H.) et FAVEJEE, 1940. — On the crystal structure of montmorillonite and halloysite. *Z. Krist. Dtsch.*, Leipzig, t. 102, pp. 417-431.

FLASCHKA (H.) et HUDITZ (F.), 1952. — Ueber die Komplexontitration von Blei neben anderen Metallen und deren Summenbestimmung. *Z. anal. chem. Dtsch.*, Munich, t. 137, n° 3, pp. 172-178.

GLAESER (R.), 1954. — Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables. *Thèse Sci. Phys.*, Paris.

GRIFFITHS (J. C.), BATES (T. F.) et SHADLE (H. W.), 1955. — Clay Minerals in Sedimentary Rocks. *Clays and Clay Minerals*, National Academy of Sci., National Research Council, Public, 456, pp. 1-20.

GRIM (R. E.), 1953. — Clay Mineralogy. *McGrauw-Hill Book C°*, New-York.

GRUNER (J. W.), 1932. — The crystal structure of dickite. *Z. Krist. Dtsch.*, Leipzig, t. 83, pp. 394-404.

HAUTEFEUILLE, 1875. — *C.R. Ac. Sci.*, Paris, t. 77, p. 896.

HAXAIRE (A.), 1955. — Sorption de molécules organiques azotées sur la montmorillonite. *Thèse Pharmacie*, Nancy.

HENDRICKS (S. B.), 1938. — The crystal structure of nacrite $Al_2O_3 — 2SiO_2 — 2H_2O$ and the polymorphism of the kaolin minerals. *Z. Krist. Dtsch.*, Leipzig, t. 100, pp. 509-518.

HONEYBORNE (D. B.), 1951. — *Clay Mins. Bull.*, London, t. 1, pp. 157-162.

LONGCHAMBON (L. & H.), 1932. — Sur la vanadinite d'Hérival (Vosges). *C.R. Ac. Sci.*, Paris, t. 135, p. 1397.

LONGCHAMBON (L.) BLOCH (J.-M.) et DURAND (G.), 1957. — Sur le rôle de la montmorillonite dans la genèse de la vanadinite. *C.R. Ac. Sci.*, Paris, t. 244, p. 1799.

MARSHALL, 1949. — The colloid chemistry of the silicate minerals. *Academic Press*, New-York.

MURRAY (H. H.) et LYONS (S. C.), 1955. — Correlation of Paper-coating quality with Degree of Crystal perfection of Kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, National Academy of Sci., National Research Council, Public. n° 456, pp. 31-40.

MURRAY (H. H.) et LEININGER (R. K.), 1955. — Effect of weathering on clay minerals. *Clays and Clay Minerals*, National Academy of Sci., National Research Council, Public. n° 456, pp. 340-347.

ORCEL (J.), 1935. — L'emploi de l'analyse thermique différentielle dans la détermination des constituants des argiles, des latérites et des bauxites. *Congr. Intern. Mines, Métal. et Géol. Appl.*, Paris, Section géol. appl., t. 1, pp. 359-373, 5 fig.

PAULING (L.), 1927. — The size of ions and the structure of ionic crystals. *Journ. Amer. Chem. Soc.*, New-York, t. 49, pp. 765-790.

ROJKOVA (E. V.) et CHTCHERBAK, 1956. — Absorption du plomb par diverses roches et son rôle possible dans la genèse des gisements. *Isvest. Akad. Nauk. SSSR.*, Moscou, Ser. Geol., n° 2, pp. 13-24.

SANDELL (E. B.), 1950. — Colorimetric determination of traces of metals. *Intersciences Publishers Inc.*, New-York, pp. 607-609.

SCHOFIELD (R. K.), 1947. — Calculation of surfaces areas from measurements of negative absorption. *Nature*, London, t. 160, pp. 408-410.

SCHWARTZENBACH (G.) & BIEDERMANN (W.), 1948. — *Chimia*, t. 2, p. 56.

SOLIGNAC (M.), 1935. — Les minerais de zinc et de vanadium du gîte plombo-zincifère de Djebba (Tunisie). *Congr. Intern. Mines, Métal. et Géol. Appl.*, Paris, Section géol. appl., t. 1, pp. 121-143.

STEINMETZ (E.), 1937. — Essai de systématisation de l'analyse qualitative microchimique. *Sté Impres. Typogr.*, Nancy.

STEPHEN (I.) & MACEVAN (D. M. C.), 1951. — Some chloritic clay minerals of unusual type. *Clay Mins. Bull.*, London, t. 1, pp. 157-160.

TOOKER (E. W.), 1955. — Altered wall rocks along vein deposits in the central City-Idaho springs region, Colorado. *Clays and Clay Minerals*, National Academy of Sci., National Research Council, Public. n° 456, pp. 348-361.

TOSHIO SUDO & HIROSHI TAKAHASKI, 1955. — Shapes of Halloysite particles in Japanese clays. *Clays and Clay Minerals*, National Academy of Sci., National Research Council, Public. n° 456, pp. 67-79.

TRAEDWELL (F. P.), 1947. — Analyse quantitative. 4e édit. *Dunod*, édit., Paris, t. 2, pp. 286-287.

VINOGRADOV (A. P.), 1931. — *C. R. Acad. Sci. URSS*, Moscou, p. 249.

WEINSCHENK (E.), 1890. — Beiträge zur Mineralsynthese. *Z. Krist. Dtsch.*, Leipzig, t. 17, p. 489.

WEY (R.), 1955. — Etude de la rétention des anions phosphoriques par les argiles : Montmorillonite et kaolinite. *Thèse Sci. Phys.*, Strasbourg.

WHITE (J. L.), 1955. — Reactions of molten salts with layer-lattice silicates. *Clays and Clay Minerals*, National Academy of Sci., National Research Council, Public. n° 456, pp. 133-146.

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE :

L'Antiferromagnétisme.

Vu et Approuvé.

Nancy, le 22 Mai 1957

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

E. Urion.

Vu et Permis d'Imprimer,

Nancy, le 23 Mai 1957

Le Recteur de l'Académie de Nancy :

G. Mayer.